XXV. 101. Reich medicinische Chemie
1. 2.

# MEDICINISCHE CHEMIE

VON

EDUARD REICH,
Doctor der Medicin und Chirurgie.

---

MIT BERÜCKSICHTIGUNG DER ÖSTERREICHISCHEN UND PREUSSISCHEN PHARMAKOPOE.

IN ZWEI BÄNDEN.

ERSTER BAND.

**ALLGEMEINE UND ANORGANISCHE CHEMIE.**

Mit 20 in den Text eingedruckten Holzschnitten.

---

ERLANGEN.
VERLAG VON FERDINAND ENKE.
1858.

Bei **Ferdinand Enke** in Erlangen sind erschienen und in allen Buchhandlungen vorräthig:

**Angelstein**, Dr. K., Handbuch der Chirurgie. 3 Bde. gr. 8. geh. 10 Thlr. 15 Sgr. oder 18 fl.

**Aschenbrenner**, Dr. M., Die neueren Arzneimittel und Arzneibereitungsformen mit vorzüglicher Berücksichtigung des Bedürfnisses praktischer Aerzte bearbeitet. Bevorwortet von Dr. A. Siebert. Dritte vermehrte und verbesserte Auflage. 12. geh. 1 Thlr. 2 Sgr. oder 1 fl. 54 kr.

**Canstatt**, C., Specielle Pathologie und Therapie vom klinischen Standpunkte aus bearbeitet. Dritte gänzlich umgearbeitete Auflage von Dr. E. H. Henoch. gr. 8. geh. 3 Bände. 13 Thlr. 22 Sgr. oder 24 fl.

**Chiari**, J., C. Braun und J. Spaeth, Klinik der Geburtshülfe und Gynäkologie. gr. 8. geh. 3 Thlr. 22 Sgr. oder 6 fl. 30 kr.

**Frank**, Dr. M., Systemat. Lehrbuch der gesammten Chirurgie, enthaltend die chirurg. Krankheiten, chirurg. Anatomie, äusserlich gebrauchten Arzneimittel, Operations-, Instrumenten-, Maschinen- und Verbandlehre. Mit 400 in den Text eingedruckten Holzschnitten, zum Gebrauche für Studirende, pract. Aerzte und Wundärzte, nach dem neuesten Standpuncte dieser Disciplinen bearbeitet. 2 Bände. Lex. 8. geh. 8 Thlr. 14 Sgr. oder 14 fl. 24 kr.

**Geist**, Dr. Lor., Klinik der Greisenkrankheiten. Erste Hälfte. gr. 8. geh. 1 Thlr. oder 1 fl. 48 kr.

**Hafner**, Dr. Joseph, Ueber zweckmässige Behandlung und Heilung des Schleim- und Nervenfiebers (Typhus) vom practischen Standpuncte aus erörtert. 8. geh. 6 Sgr. oder 20 kr.

**Heyfelder**, Dr. Oskar, Die Kindheit des Menschen. 8. geh. 14 Sgr. oder 48 kr.

**Höfle**, Dr. M. A., Chemie und Mikroskop am Krankenbette. Ein Beitrag zur medicinischen Diagnostik, mit besonderer Rücksicht auf das Bedürfniß des praktischen Arztes bearbeitet. II. verbesserte und vermehrte Ausgabe. Mit Holzschnitten und 4 Steindrucktafeln. gr. 8. geh. 3 Thlr. 22 Sgr. od. 6 fl. 24 kr.

**Hübener**, Dr. E. A. L., Die specielle Pathologie und Therapie. 2 Bde. gr. 8. geh. 6 Rthlr. 6 Sgr. oder 10 fl. 48 kr.

**Husemann**, Dr. G., Die Schwefelquelle und der Schwefelmineralschlamm des Ludwigsbades bei Wipfeld im Königreich Bayern. 8. geh. 10 Sgr. oder 36 kr.

**Kissel**, Dr. Carl, Handbuch der naturwissenschaftlichen Therapie gr. 8. geh. 2 Thlr. 16 Sgr. od. 4 fl. 28 kr.

**Kiwisch**, Ritter v. Rotterau, Dr. F. A., Die Geburtskunde mit Einschluss der Lehre von den übrigen Fortpflanzungsvorgängen im weiblichen Organismus. I. Abtheilung. Physiologie und Diätetik. gr. 8. geh. 3 Thlr. oder 5 fl. Desselben Werkes II. Abtheilung 1. Heft. gr. 8. geh. 1 Thlr. 6 Sgr. oder 2 fl. 6 kr. — Atlas zur Geburtskunde I. Abtheilung. Ausgabe auf feinem Papier. gr. 4. geh. 2 Thlr. 10 Sgr. oder 4 fl. Ausgabe auf ordinärem Papier. gr. 4. geh. 1 Thlr. 22 Sgr. oder 3 fl.

**Knebusch**, Dr. Theodor, Die wichtigsten Regeln der allgemeinen und speciellen Receptirkunde für Aerzte. 16. geh. 10 Sgr. oder 36 kr.

# MEDICINISCHE CHEMIE

VON

EDUARD REICH,
Doctor der Medicin und Chirurgie.

MIT BERÜCKSICHTIGUNG DER ÖSTERREICHISCHEN UND PREUSSISCHEN PHARMAKOPOE.

IN ZWEI BÄNDEN.

ERSTER BAND.

**ALLGEMEINE UND ANORGANISCHE CHEMIE.**

ERLANGEN.
VERLAG VON FERDINAND ENKE.
1858.

# LEHRBUCH DER CHEMIE

FÜR

STUDIRENDE UND PRAKTISCHE ÄRZTE BEARBEITET

VON

EDUARD REICH,

Doctor der Medicin und Chirurgie.

MIT BERÜCKSICHTIGUNG DER ÖSTERREICHISCHEN UND PREUSSISCHEN PHARMAKOPOE.

BIBLIOTHECA CIVITATIS BABENBERGENSIS.

ERSTER BAND.

Mit 20 in den Text eingedruckten Holzschnitten.

ERLANGEN.

VERLAG VON FERDINAND ENKE.

1858.

Staats-
Bibliothek
Bamberg

Schnellpressendruck von C. H. Kunstmann in Erlangen.

Seinem hochverehrten Lehrer,

Herrn

**Hofrath Prof. Dr. C. G. Lehmann,**

als

geringfügiges Zeichen dankbarer Verehrung und aufrichtiger Hochachtung

gewidmet

vom

Verfasser.

# Vorwort.

Mehrjährige Repetitorien und Examinatorien, die Verfasser mit studirenden Aerzten abgehalten, haben ihn zur Ueberzeugung geführt, dass es wenige Lehrbücher der Chemie gebe, die Pharmakopoe und medicinische Wissenschaften berücksichtigen. Die grossen Lehrbücher, von denen dieses allerdings geschieht, befinden sich nicht in den Händen der studirenden und praktischen Aerzte, die kleinern sind entweder zu alt, oder für Apotheker geschrieben, demnach wieder nicht den an eine Chemie für Aerzte gestellten Anforderungen genügend.

Soll der Arzt Lust und Liebe zur chemischen Theorie bekommen, so müssen ihm die Anwendungen der chemischen Lehren auf das praktische Leben und insbesondere auf die Disciplinen der Heilkunde gelehrt werden, es muss ihm auf diese Weise das Studium der Chemie interessant und anziehend gemacht werden, er muss unvermerkt bis zu dem Punkte geführt werden, wo er der chemischen Theorie nicht mehr entbehren kann. Dann erst, und nur unter diesen Bedingungen, wird ihm das chemische Studium angenehm, er fühlt sich zur chemischen Wissenschaft hingezogen, denn er kennt ihre Anwendung, ihre grosse Nothwendigkeit, und nun hascht er nach der Theorie, die mit Vorliebe, Eifer und Fleiss betrieben leicht zu erfassen ist. So nur kann das Studium der so unendlich wichtigen physiologischen Chemie, wie das der gesammten Heilkunde überhaupt begründet werden.

Vorliegendes Werk, zu dessen Veröffentlichung Verf. von mehreren Seiten aufgefordert wurde, ist ein Lehrbuch der Chemie für das medicinische

Publicum, es berücksichtiget die neueste Ausgabe der österreichischen und preussischen Pharmakopoe, schenkt der Physiologie, Pathologie, Heilmittellehre und Toxikologie die gehörige Aufmerksamkeit und bereitet das Verständniss der medicinischen Wissenschaften vor. Es setzt den Arzt mit den chemischen Thatsachen und Theorieen in Bekanntschaft, befähiget ihn, die grossen chemischen, physiologischen, pathologischen, pharmakologischen und toxikologischen Werke zu verstehen, es gibt Aufschluss über die Verunreinigungen und Verfälschungen der Arzneien, über die gerichtlich-chemische Nachweisung der Gifte, über die Wirkung der verschiedenen Körper auf den Organismus.

So möge denn dieser kleine Versuch eben so günstig aufgenommen werden, mit welcher Liebe er bearbeitet ist, und von Seite der Fachmänner ein mildes Urtheil erfahren.

Jena, den 8. August 1857.

**Dr. Eduard Reich.**

# Inhaltsverzeichniss.


| | Seite |
|---|---|
| Einleitung . . . . . . . | 1 |
| Begriff der Chemie . . . . . | 2 |
| Unterscheidung von der Physik . . | 2 |
| Eintheilung . . . . . . . . | 3 |
| **I. Allgemeiner Theil.** | |
| Theilbarkeit der Körper . . | 4 |
| Elemente . . . . . . . . | 4 |
| Atome . . . . . . . . . . | 4 |
| Bestandtheile . . . . . . . . | 4 |
| Analysis, Synthesis . . . . . | 5 |
| Affinität . . . . . . . . . | 6 |
| Chemische Verbindung . . . . | 6 |
| Gemenge . . . . . . . . . | 7 |
| Dualistische Ansicht . . . . . | 7 |
| Ursachen chemischer Verbindungen und Zersetzungen . . . . . . | 7 |
| Licht . . . . . . . . . . | 7 |
| Wärme . . . . . . . . . . | 7 |
| Elektricität . . . . . . . . | 8 |
| Elektrochemische Theorie . . | 8 |
| Wahlverwandtschaft . . . . . | 8 |
| Fermente . . . . . . . . . | 9 |
| Contactsubstanzen . . . . . | 9 |
| Verbindungen mittelb. u. unmittelb., in statu nasc. . . . . . . | 10 |
| Chemische Aequivalente . . | 10 |
| Atomgewichte . . . . . . . | 11 |
| Tafel der Aequivalente . . . . | 11 |
| Gesetz der multiplen Proportionen | 12 |
| Theorie der Atome . . . . . . | 12 |
| Elementaratome . . . . . . | 13 |
| Atomcomplexe . . . . . . . | 13 |
| Juxtaposition . . . . . . . | 13 |
| Isomorphismus . . . . . . . | 13 |
| Aequivalentvolum . . . . . . | 13 |
| Thermische Aequivalente . . . . | 14 |
| Zeichen und Formeln . . . . | 14 |
| Empirische und rationelle Formeln | 15 |
| Nomenclatur . . , . . . . | 15 |
| Sauerstoffverbindungen . . . . | 15 |
| Saure Oxyde . . . . . . . . | 15 |
| Basische Oxyde . . . . . . . | 15 |
| Unbestimmte Oxyde . . . . | 15 |
| Indifferente Oxyde . . . . . | 15 |
| Schwefelverbindungen . . . . . | 16 |
| Sulphosäuren . . . . . . . | 16 |
| Sulphobasen . . . . . . . | 16 |
| Indifferente Sulphide . . . . | 16 |
| Chlorverbindungen . . . . . . | 17 |
| Salze . . . . . . . . . . | 17 |
| Haloïdsalze . . . . . . . . | 17 |
| Amphidsalze . . . . . . . | 17 |
| Sauerstoffsalze . . . . . . | 17 |
| Schwefelsalze . . . . . . . | 18 |
| Binartheorie . . . . . . . | 18 |
| Ein- und mehrbasische Säuren . | 18 |
| Allotropie . . . . . . . . . | 19 |
| Eintheilung der Elemente . . | 19 |
| **II. Specieller Theil.** | |
| Metalloide . . . . . . . . | 20 |
| 1. Sauerstoff . . . . . . . | 20 |
| Elektrochemische Spannungsreihe | 22 |


*

| | Seite |
|---|---|
| Verbrennung | 22 |
| Sauerstoff in statu nascenti | 22 |
| Ozon | 23 |
| Sauerstoffwasser | 24 |
| 2. Wasserstoff | 24 |
| Knallgasgebläse | 26 |
| Wasser | 26 |
| Die verschied. Arten des Wassers | 27 |
| A. Meteorisches Wasser | 27 |
| Regenwasser | 27 |
| Schneewasser, Thau, Nebel | 27 |
| B. Tellurisches Wasser | 28 |
| Brunnenwasser | 28 |
| Quellwasser | 28 |
| Flusswasser | 28 |
| Sumpf- und Teichwasser | 28 |
| Meerwasser | 28 |
| Mineralwässer | 29 |
| Säuerlinge | 29 |
| Stahlwässer | 29 |
| Schwefelwässer | 29 |
| Soolen | 29 |
| Vitriolwässer | 29 |
| Alkalinische Wässer | 29 |
| Bitterwässer | 29 |
| Kieselsaure Wässer | 30 |
| Trinkwasser | 30 |
| Hydratwasser | 30 |
| Krystallisationswasser | 30 |
| Constitutionswasser | 30 |
| Wasserstoffhyperoxyd | 31 |
| 3. Stickstoff | 31 |
| Atmosphärische Luft | 33 |
| Eudiometrie | 33 |
| Stickstoffoxydul | 34 |
| Stickstoffoxyd | 35 |
| Salpetrige Säure | 36 |
| Untersalpetersäure | 36 |
| Salpetersäure | 36 |
| Wasserfreie Salpetersäure | 37 |
| Salpetersäurehydrat | 37 |
| Officinelle Salpetersäure | 38 |
| Sättigungscapacität | 40 |
| Ammoniak | 41 |
| Ammoniakflüssigkeit | 42 |
| Dzondi's Liquor | 43 |
| 4. Kohlenstoff | 44 |
| Diamant | 44 |
| Graphit | 44 |
| Kohl | 45 |
| Torf | 45 |
| Anthracit, Stein- u. Braunkohle | 45 |
| Coaks | 45 |
| Holzkohle | 45 |
| Thierkohle | 45 |
| Zuckerkohle | 46 |
| Glanzruss | 46 |
| Knochenkohle | 46 |
| Officinelle Kohlen | 46 |
| Löthrohr | 47 |
| Kohlenoxyd | 49 |
| Phosgengas | 49 |
| Kohlensäure | 49 |
| Leichtes Kohlenwasserstoffgas | 51 |
| Schweres Kohlenwasserstoffgas | 52 |
| Zusammengesetzte Radikale, die sich an die Betrachtung des Kohlenstoffes schliessen, also der anorganischen Chemie angehören | 53 |
| Cyan | 53 |
| Paracyan | 54 |
| Cyansäure | 54 |
| Knallsäure | 55 |
| Cyanursäure | 55 |
| Cyamelid | 55 |
| Cyanwasserstoffsäure | 56 |
| Officinelle Blausäure | 58 |
| Rhodan | 58 |
| Rhodanwasserstoffsäure | 59 |
| Xanthan | 59 |
| 5. Schwefel | 59 |
| Officinelle Präparate | 61 |
| Schweflige Säure | 62 |
| Unterschweflige Säure | 63 |
| Schwefelsäure | 64 |
| Schwefelsäurehydrate | 64 |
| Nordhauser Oel | 65 |
| Englische Schwefelsäure | 65 |
| Rektificirte Schwefelsäure | 66 |
| Rektificirte verdünnte Schwefelsäure | 67 |
| Unterschwefelsäure | 67 |
| Tritionsäure | 68 |
| Tetrathionsäure | 68 |
| Pentathionsäure | 68 |
| Schwefelwasserstoff | 68 |
| Schwefelwasserstoffwasser | 69 |
| Hahnemann's Probeflüssigkeit | 69 |
| Wasserstoffhypersulphid | 70 |
| Schwefelstickstoff | 70 |
| Schwefelkohlenstoff | 70 |
| 6. Selen | 71 |
| Selenige Säure | 73 |
| Selensäure | 73 |
| Selenwasserstoff | 73 |
| Selenschwefel | 73 |
| Selenocyan | 73 |
| 7. Tellur | 74 |
| Tellurige Säure | 74 |
| Tellursäure | 74 |
| Tellurwasserstoff | 75 |
| 8. Chlor | 75 |
| Chlorwasser | 77 |
| Unterchlorige Säure | 77 |
| Chlorige Säure | 77 |

| | Seite |
|---|---|
| Chlorsäure | 78 |
| Unterchlorsäure | 78 |
| Ueberchlorsäure | 78 |
| Chlorwasserstoff | 78 |
| Officinelle Salzsäuren | 79 |
| Königswasser | 80 |
| Chlorstickstoff | 80 |
| Chlorkohlenstoff | 81 |
| Chlorschwefel | 81 |
| Chlorcyan | 82 |
| 9. Brom | 82 |
| Bromsäure | 83 |
| Bromwasserstoffsäure | 83 |
| Chlorbrom | 84 |
| 10. Jod | 84 |
| Jodtinktur | 86 |
| Jodsäure | 86 |
| Ueberjodsäure | 86 |
| Jodwasserstoffsäure | 87 |
| Jodstickstoff | 87 |
| Jodschwefel | 87 |
| Jodchlorür | 87 |
| Jodsuperchlorür | 87 |
| 11. Fluor | 88 |
| Fluorwasserstoffsäure | 88 |
| 12. Phosphor | 88 |
| Modifikationen | 89 |
| Officinelle Präparate | 90 |
| Phosphoroxyd | 91 |
| Unterphosphorige Säure | 92 |
| Phosphorige Säure | 92 |
| Phosphorsäure | 92 |
| Wasserfreie Phosphorsäure | 93 |
| Phosphorsäurehydrat | 93 |
| Officinelle Phosphorsäuren | 94 |
| Phosphorwasserstoff | 95 |
| Schwefelphosphor | 96 |
| Chlorphosphor | 97 |
| Jodphosphor | 98 |
| 13. Arsen | 98 |
| Arsenige Säure | 99 |
| Arsensäure | 101 |
| Arsenwasserstoff | 102 |
| Ermittlung des Arsens in gerichtlichen Fällen | 103 |
| Arsenbisulphid | 105 |
| Arsentersulphid | 106 |
| Arsenpentasulphid | 106 |
| Arsenterchlorid | 107 |
| Arsenterjodid | 107 |
| 14. Bor | 107 |
| Borsäure | 108 |
| Borchlorid | 109 |
| Borfluorid | 109 |
| Stickstoff- und Schwefelbor | 110 |
| 15. Kiesel | 110 |
| Kieselsäure | 110 |

| | Seite |
|---|---|
| Chlorkiesel | 111 |
| Fluorkiesel | 112 |
| Kieselfluorwasserstoffsäure | 112 |
| Metalle | 112 |
| Physikalische Eigenschaften | 113 |
| Chemische Eigenschaften | 114 |
| Eintheilung der Metalle | 117 |
| 1. Kalium | 119 |
| Kaliumoxyd | 120 |
| Kaliumhyperoxyd | 120 |
| Kaliumoxydsalze | 120 |
| Kaliumoxydhydrat | 120 |
| Kohlensaures Kali, neutr. | 122 |
| Pottasche | 123 |
| Alkalimetrie | 124 |
| Kohlensaures Kali, anderthalbf. | 124 |
| Kohlensaures Kali, saures | 124 |
| Salpetersaures Kali | 125 |
| Officinelle Präparate | 126 |
| Schiesspulver | 127 |
| Schwefelsaures Kali, neutr. | 127 |
| Schwefelsaures Kali, saures | 128 |
| Unterchlorigsaures Kali | 128 |
| Chlorsaures Kali | 128 |
| Ueberchlorsaures Kali | 129 |
| Arsenigsaures Kali | 129 |
| Arsensaures Kali | 129 |
| Saures arsensaures Kali | 130 |
| Kieselsaures Kali | 130 |
| Schwefelkalium | 130 |
| Officinelle Präparate | 131 |
| Chlorkalium | 132 |
| Jodkalium | 132 |
| Bromkalium | 133 |
| Fluorkalium | 133 |
| Cyankalium | 133 |
| Rhodankalium | 134 |
| Reactionen | 134 |
| 2. Natrium | 135 |
| Natriumoxyd | 135 |
| Natriumhyperoxyd | 135 |
| Natriumoxydsalze | 135 |
| Natriumoxydhydrat | 135 |
| Kohlensaures Natron, neutrales | 136 |
| Officinelle Präparate | 137 |
| Soda | 137 |
| Kohlensaures Natron, anderthalbf. | 138 |
| Kohlensaures Natron, saures | 138 |
| Salpetersaures Natron | 139 |
| Schwefelsaures Natron, neutr. | 139 |
| Officinelle Präparate | 140 |
| Schwefelsaures Natron, sauer | 140 |
| Unterschwefligsaures Natron | 141 |
| Unterchlorigsaures Natron | 141 |
| Phosphorsaures Natron | 141 |
| Arsensaures Natron | 143 |
| Borsaures Natron, saures | 143 |
| Officinelle Präparate | 144 |

| | Seite |
|---|---|
| Schwefelnatrium | 144 |
| Chlornatrium | 144 |
| Brom- und Jodnatrium | 146 |
| Reactionen | 146 |
| 3. Ammonium | 146 |
| Ammoniumoxyd | 146 |
| Ammonsalze | 146 |
| Kohlensaures Ammon, anderthalbf. | 146 |
| Officinelle Präparate | 147 |
| Kohlensaures Ammon, saures | 148 |
| Salpetersaures Ammon | 148 |
| Schwefelsaures Ammon | 148 |
| Phosphorsaures Ammon | 149 |
| Phosphorsaures Natron-Ammon | 149 |
| Arsensaures Ammon | 149 |
| Schwefelammonium | 150 |
| Schwefelwasserstoff - Schwefelammonium | 150 |
| Spiritus Beguini | 150 |
| Chlorammonium | 151 |
| Officinelle Präparate | 152 |
| Jodammonium | 152 |
| Reactionen | 152 |
| 4. Lithium | 152 |
| Lithiumverbindungen | 152 |
| Lithiumoxyd | 153 |
| Kohlensaures Lithion | 153 |
| Schwefelsaures Lithion | 153 |
| Salpetersaures Lithion | 153 |
| Chlorlithium | 153 |
| Reactionen | 153 |
| 5. Baryum | 153 |
| Baryumoxyd | 154 |
| Baryumhyperoxyd | 154 |
| Barytsalze | 154 |
| Baryumoxydhydrat | 154 |
| Kohlensaurer Baryt | 155 |
| Salpetersaurer Baryt | 155 |
| Schwefelsaurer Baryt | 155 |
| Schwefelbaryum | 156 |
| Chlorbaryum | 157 |
| Reactionen | 157 |
| 6. Strontium | 158 |
| Strontiumoxyd | 158 |
| Strontiansalze | 158 |
| Kohlensaurer Strontian | 158 |
| Salpetersaurer Strontian | 159 |
| Schwefelsaurer Strontian | 159 |
| Schwefelstrontium | 159 |
| Chlorstrontium | 159 |
| Reactionen | 159 |
| 7. Calcium | 160 |
| Calciumoxyd | 160 |
| Officinelle Präparate | 161 |
| Kalksalze | 162 |
| Kohlensaurer Kalk | 162 |
| Officinelle Präparate | 162 |
| Schwefelsaurer Kalk | 163 |
| Salpetersaurer Kalk | 163 |
| Phosphorsaurer Kalk | 163 |
| Basisch-phosphors. Kalk | 164 |
| Neutraler phosphors. Kalk | 164 |
| Saurer phosphors. Kalk | 164 |
| Unterchlorigsaurer Kalk | 164 |
| Chlorkalk | 164 |
| Schwefelcalcium | 166 |
| Kalkschwefelleber | 166 |
| Phosphorcalcium | 167 |
| Chlorcalcium | 167 |
| Fluorcalcium | 167 |
| Reactionen | 168 |
| 8. Magnesium | 168 |
| Magnesiumoxyd | 168 |
| Magnesiasalze | 169 |
| Kohlensaure Magnesia, neutrale | 169 |
| Magnesia alba | 169 |
| Kohlensaure Magnesia, saure | 170 |
| Salpetersaure Magnesia | 170 |
| Schwefelsaure Magnesia | 170 |
| Phosphorsaure Magnesia, neutrale | 171 |
| Phosphorsaure Ammon-Magnes. | 172 |
| Borsaure Magnesia | 172 |
| Kieselsaure Magnesia | 172 |
| Schwefelmagnesium | 172 |
| Chlormagnesium | 172 |
| Reactionen | 173 |
| 9. Aluminium | 173 |
| Aluminiumoxyd | 174 |
| Thonerdesalze | 175 |
| Schwefelsaure Thonerde, neutrale | 175 |
| Schwefelsaures Thonerde-Kali | 176 |
| Offic. Präparate | 177 |
| Schwefelsaures Thonerde-Natron | 177 |
| Schwefelsaures Thonerde-Ammon | 177 |
| Kieselsaure Thonerde | 178 |
| Chloraluminium | 178 |
| Aluminiumfluorid | 178 |
| Reactionen | 178 |
| Anhang | 179 |
| Glas | 179 |
| Porcellan | 180 |
| Steingut | 180 |
| Töpferwaaren | 180 |
| Ultramarin | 180 |
| Hydraulischer Kalk, Mörtel u.s.w. | 180 |
| 19. Beryllium | 181 |
| Berylliumoxyd | 181 |
| Schwefelsaure Beryllerde | 181 |
| Kohlensaure Beryllerde | 181 |
| Kieselsaure Beryllerde | 182 |
| Chlorberyllium | 182 |
| Reactionen | 182 |
| 11. Zirkonium | 182 |

| | Seite |
|---|---|
| Zirkoniumoxyd | 182 |
| Zirkoniumverbindungen | 183 |
| 12. Norium | 183 |
| 13. Thorium | 183 |
| 14. Yttrium | 183 |
| 15. Erbium | 183 |
| 16. Terbium | 183 |
| 17. Cerium | 183 |
| 18. Lanthan | 183 |
| 19. Didym | 183 |
| 20. Mangan | 183 |
| Manganoxydul | 184 |
| Manganoxyd | 184 |
| Manganhyperoxyd | 184 |
| Mangansäure | 185 |
| Uebermangansäure | 185 |
| Manganoxydulsalze | 186 |
| Kohlensaures Manganoxydul | 186 |
| Schwefelsaures Manganoxydul | 186 |
| Manganoxydsalz | 186 |
| Schwefelsaures Manganoxyd | 187 |
| Manganchlorür | 187 |
| Manganchlorid | 187 |
| Schwefelmangan | 187 |
| Reactionen | 188 |
| 21. Eisen | 188 |
| Eisenoxydul | 190 |
| Eisenoxyd | 190 |
| Eisenoxyduloxyd | 191 |
| Eisensäure | 191 |
| Eisenoxydulsalze | 192 |
| Kohlensaures Eisenoxydul | 192 |
| Ferr. carbon. sacchar. | 192 |
| Schwefelsaures Eisenoxydul | 192 |
| Phosphorsaures Eisenoxydul | 194 |
| Eisenoxydsalze | 194 |
| Eisenoxydhydrat | 194 |
| Ferr. oxyd. hydric. in aqua | 194 |
| Schwefelsaures Eisenoxyd | 195 |
| Phosphorsaures Eisenoxyd | 195 |
| Eisenchlorür | 195 |
| Eisenchlorid | 196 |
| Offic. Präparate | 197 |
| Eisenchlorid-Chlorammonium | 197 |
| Eisenjodür | 197 |
| Schwefeleisen | 198 |
| Anorganische Radikale, die sich der Betrachtung des Eisens anschliessen | 200 |
| Ferrocyan | 200 |
| Ferrocyanwasserstoffsäure | 200 |
| Ferrocyankalium | 200 |
| Ferridcyan | 201 |
| Ferridcyanwasserstoffsäure | 201 |
| Ferridcyankalium | 202 |
| Nitroprussid | 202 |
| Cyaneisen | 203 |
| Eisencyanürcyanid | 203 |
| Reactionen | 204 |
| Metallurgie des Eisens | 205 |
| Officinelle Eisenpräparate | 206 |
| Stahl, Kohlenstoffeisen | 206 |
| 22. Kobalt | 207 |
| Kobaltoxydul | 207 |
| Kobaltoxyd | 207 |
| Kobaltoxydulsalze | 208 |
| Salpetersaures Kobaltoxydul | 208 |
| Schwefelsaures Kobaltoxydul | 208 |
| Kohlensaures Kobaltoxydul | 208 |
| Smalte, Thénard's Blau u.s.w. | 209 |
| Kobaltoxydsalze | 209 |
| Chlorkobalt | 209 |
| Schwefelkobalt | 209 |
| 23. Nickel | 209 |
| Nickeloxydul | 210 |
| Nickeloxyd | 210 |
| Nickeloxydulsalze | 210 |
| Salpetersaures Nickeloxydul | 211 |
| Schwefelsaures Nickeloxydul | 211 |
| Kohlensaures Nickeloxydul | 211 |
| Chlornickel | 211 |
| Schwefelnickel | 211 |
| Neusilber | 211 |
| 24. Chrom | 212 |
| Chromoxydul | 212 |
| Chromoxyd | 212 |
| Chromsäure | 213 |
| Ueberchromsäure | 214 |
| Chromhyperoxyd, Chromoxydul | 214 |
| Chromoxydulsalze | 214 |
| Chromoxydsalze | 214 |
| Schwefelsaures Chromoxyd | 214 |
| Schwefels. Kali-Chromoxyd | 215 |
| Chromsaure Salze | 215 |
| Neutr. chromsaures Kali | 215 |
| Saur. chromsaures Kali | 216 |
| Dreif. chromsaures Kali | 216 |
| Chlorchromsaures Kali | 216 |
| Chromsaures Ammon | 217 |
| Chromsaures Baryt | 217 |
| Chlorchrom | 217 |
| 25. Uran | 217 |
| Uranoxydul | 218 |
| Uranoxyd | 218 |
| Uranoxyduloxyd | 218 |
| Uranoxydulsalze | 219 |
| Salpetersaures Uranoxyd | 219 |
| Schwefelsaures Uranoxyd | 219 |
| Kohlensaures Uranoxyd | 219 |
| Chloruran | 219 |
| Uranoxyd-Kali | 219 |
| Uranoxyd-Ammon | 219 |
| 26. Zink | 220 |
| Zinkoxyd | 221 |
| Zinkoxydsalze | 222 |
| Schwefelsaures Zinkoxyd | 222 |

Seite
Salpetersaues Zinkoxyd . . 223
Kohlsensaures Zinkoxyd . . 224
Schwefelzink . . . . . . 224
Chlorzink . . . . . . . 224
Cyanzink . . . . . . . 225
Ferrocyanzink . . . . . 225

27. Cadmium . . . . . . . 225
Cadmiumsuboxyd . . . . . 226
Cadmiumoxyd . . . . . 226
Cadmiumoxydsalze . . . . 226
Schwefelsaures Cadmiumoxyd 226
Salpetersaures Cadmiumoxyd 227
Kohlensaures Cadmiumoxyd 227
Schwefelcadmium . . . . . 227
Chlorcadmium . . . . . 227
Kalium-Cadmiumcyanür . . . 227

28. Kupfer . . . . . . . 228
Kupferoxydul . . . . . . 229
Kupferoxyd . . . . . . . 229
Kupferhyperoxyd . . . . 230
Kupfersäure . . . . . . . 230
Kupferoxydulsalze . . . . . 230
Kupferoxydsalze . . . . . 230
Schwefelsaures Kupferoxyd . 231
Nachweisung der Kupfergifte . . . . . . . 232
Schwefelsaures Ammoniak-Kupferoxyd . . . . . . 232
Salpetersaures Kupferoxyd . 233
Arsenigsaures Kupferoxyd . 233
Kohlensaures Kupferoxyd . 233
Wasserstoffkupfer . . . . 234
Stickstoffkupfer . . . . . 234
Phosphorkupfer . . . . . 234
Schwefelkupfer . . . . . . 234
Kupferchlorür . . . . . . 234
Kupferchlorid . . . . . . . 234
Kupferchlorid-Chlorammonium 235
Kupferjodür . . . . . . . 235
Metallurgie des Kupfers . . . 236
Legirungen . . . . . . . . 236

29. Blei . . . . . . . . . 236
Bleisuboxyd . . . . . . . 237
Bleioxyd. . . . . . . . 237
Bleisesquioxyd . . . . . . 238
Bleihyperoxyd . . . . . . 238
Mennige . . . . . . . 239
Bleioxydsalze . . . . . . 240
Salpetersaures Bleioxyd . . 240
Phosphorsaures Bleioxyd . . 241
Chlorsaures Bleioxyd . . . 241
Kohlensaures Bleioxyd . . 241
Bleiweiss . . . . . . 241
Schwefelsaures Bleioxyd . . 242
Chromsaures Bleioxyd . . 243
Schwefelblei . . . . . . . 243
Chlorblei . . . . . . . 243
Jodblei . . . . . . . . . 244
Metallurgie des Bleies . . . . 244

Seite
30. Zinn . . . . . . . . . 245
Zinnoxydul . . . . . . . 245
Zinnoxyd . . . . . . . . 246
Zinnoxydulsalze . . . . . . 247
Zinnoxydsalze . . . . . . 247
Schwefelzinn . . . . . . 247
Judengold . . . . . . . 247
Zinnchlorür . . . . . . . 248
Zinnsesquichlorid . . . . . 248
Zinnchlorid . . . . . . . 249
Kalium-Zinnchlorid . . . 249
Jodzinn . . . . . . . . 249
Metallurgie des Zinns . . . . 249
Legirungen . . . . . . . . 250

31. Titan . . . . . . . . . 250
Titanoxydul . . . . . . . 250
Titanoxyd . . . . . . . 250
Titansäure . . . . . . . 250
Chlortitan . . . . . . . 251
Titancyanür-Stickstofftitan . . 251

32. Tantal . . . . . . . . 251
33. Niobium . . . . . . . . 251
34. Ilmenium . . . . . . . 251
35. Wolfram . . . . . . . . 251
Wolframoxyd . . . . . . 252
Wolframsäure . . . . . . 252
Wolframsaure Salze . . . . 252
Wolframsaures Kali . . . 252
Wolframsaures Natron . . 252
Wolframsaures Wolframoxyd 253
Schwefelwolfram . . . . . 253
Chlorwolfram . . . . . . 253

36. Vanadium . . . . . . . 253
Vanadiumsuboxyd . . . . . 253
Vanadiumoxyd . . . . . . . 253
Vanadiumoxydsalze . . . . 254
Vanadinsäure . . . . . . 254
Chlorvanadin . . . . . . 254

37. Molybdän . . . . . . . 254
Molybdänoxydul . . . . . 254
Molybdänoxyd . . . . . . 255
Molybdänsäure . . . . . . 255
Molybdänsaure Salze . . . 255
Molybdänsaures Ammon . . 255
Molybdänsaures Bleioxyd . 256
Schwefelmolybdän . . . . 256
Chlormolybdän . . . . . . 256

38. Wismuth . . . . . . . 257
Metallurgie des Wismuths . . 257
Wismuthoxydul . . . . . . 258
Wismuthoxyd . . . . . . . 258
Wismuthsäure . . . . . . . 258
Wismuthoxydsalze . . . . 258
Salpetersaures Wismuthoxyd, neutr. . . . . . . . . . 259
Salpetersaures Wismuthoxyd, basisch. . . . . . . . 259

| | Seite |
|---|---|
| Wismuthchlorid | 260 |
| Wismuthjodid | 260 |
| Wismuthsulphid | 260 |
| 39. Antimon | 261 |
| Metallurgie des Antimons | 261 |
| Antimonoxyd | 262 |
| Antimonsäure | 263 |
| Antimonsaures Antimonoxyd | 263 |
| Antimonoxydsalze | 263 |
| Antimonsaure Salze | 264 |
| Antimonsaures Kali | 264 |
| Metaantimonsaures Kali | 264 |
| Metaantimonsaures Bleioxyd | 264 |
| Antimonsulphid | 265 |
| Kermes minerale | 266 |
| Antimonhypersulphid | 267 |
| Schlippe's Salz | 268 |
| Natriumsulphantimoniit | 268 |
| Antimonchlorid | 268 |
| Butyrum antimonii | 269 |
| Antimonhyperchlorid | 269 |
| Antimonjodid | 270 |
| Antimonwasserstoff | 270 |
| Aeltere Antimonpräparate | 271 |
| Antimonium diaph. non abl. | 271 |
| Antimonium diaph. ablutum | 271 |
| Nitrum antimonii | 271 |
| Materia perlata Kerkringii | 271 |
| Cinis antimonii | 271 |
| Vitrum antimonii | 271 |
| Hepar antimonii | 271 |
| Crocus antimonii | 271 |
| Hepar antimonii calcareum Hoffmanni | 271 |
| Pulvis antimonialis Jamesii | 271 |
| Pulvis Algarothi | 272 |
| 40. Quecksilber | 272 |
| Quecksilberoxydul | 274 |
| Hydrarg. oxydul. nigr. Hahnem. | 274 |
| Quecksilberoxyd | 275 |
| Quecksilberoxydulsalze | 276 |
| Salpetersaures Quecksilberoxydul | 276 |
| Schwefelsaures Quecksilberoxydul | 277 |
| Phosphorsaures Quecksilberoxydul | 278 |
| Chromsaures Quecksilberoxydul | 278 |
| Quecksilberoxydsalze | 278 |
| Salpetersaures Quecksilberoxyd | 278 |
| Schwefelsaures Quecksilberoxyd | 279 |
| Knallsaures Quecksilberoxyd | 280 |
| Quecksilbersulphuret | 280 |
| Quecksilbersulphid | 280 |
| Krystallisirtes Quecksilbersulphid | 280 |
| Amorphes Quecksilbersulphid | 281 |
| Hydrarg. sulph. nigr. | 282 |
| Hydrarg. stibiato-sulph. | 282 |
| Quecksilberchlorür | 282 |
| Quecksilberamichlorür | 284 |
| Quecksilberchlorid | 284 |
| Quecksilberchlorid - Chlorammonium | 285 |
| Sal Alembrothi | 285 |
| Aqua phagadaenica decolor | 285 |
| Liq. hydrarg. bichlor. corr. | 286 |
| Mercurammoniumchlorid | 286 |
| Dimercurammoniumchlorid | 286 |
| Quecksilberbromür | 287 |
| Quecksilberbromid | 287 |
| Quecksilberjodür | 288 |
| Quecksilberjodid | 288 |
| Quecksilberjodürjodid | 289 |
| Kaliumquecksilberjodid | 289 |
| Quecksilbercyanid | 289 |
| Metallurgie des Quecksilbers | 290 |
| Reinigung des käufl. Quecksilbers | 290 |
| Amalgame | 291 |
| Auffindung des Quecksilbers bei Vergiftungen | 291 |
| 41. Silber | 291 |
| Silberoxydul | 293 |
| Silberhyperoxyd | 293 |
| Silberoxyd | 293 |
| Silberoxydammoniak | 293 |
| Silberoxydsalze | 294 |
| Salpetersaures Silberoxyd | 294 |
| Officinelle Präparate | 295 |
| Salpeters. Silberoxyd-Ammoniak | 295 |
| Schwefelsaures Silberoxyd | 296 |
| Kohlensaures Silberoxyd | 296 |
| Chromsaures Silberoxyd | 296 |
| Phosphorsaures Silberoxyd | 296 |
| Knallsaures Silberoxyd | 296 |
| Schwefelsilber | 297 |
| Chlorsilber | 297 |
| Bromsilber | 298 |
| Jodsilber | 298 |
| Cyansilber | 298 |
| Cyansilberkalium | 299 |
| Metallurgie des Silbers | 299 |
| Legirungen | 299 |
| Nachweisung bei Vergiftungen | 299 |
| 42. Gold | 300 |
| Metallurgie des Goldes | 301 |
| Legirungen | 301 |
| Goldoxydul | 301 |
| Goldoxyd | 302 |
| Goldoxyd-Ammoniak | 302 |
| Schwefelgold | 303 |
| Goldchlorür | 303 |
| Goldchlorid | 303 |

| | | Seite |
|---|---|---|
| | Natrium-Goldchlorid | 303 |
| | Goldjodür | 304 |
| | Goldjodid | 304 |
| | Goldcyanür | 304 |
| | Goldcyanid | 305 |
| | Kaliumgoldcyanür | 305 |
| | Goldpurpur des Cassius | 305 |
| 43. | Platin | 306 |
| | Platinoxydul | 307 |
| | Platinoxyd | 307 |
| | Platinoxydsalze | 307 |
| | Schwefelplatin | 307 |
| | Platinchlorür | 309 |
| | Platinchlorid | 309 |
| | Kaliumplatinchlorid | 309 |
| | Natriumplatinchlorid | 309 |
| | Ammoniumplatinchlorid | 309 |
| 44. | Palladium | 310 |
| | Palladiumsuboxyd | 310 |
| | Palladiumoxydul | 310 |
| | Palladiumoxyd | 310 |
| | Palladiumoxydulsalze | 310 |
| | Palladiumchlorür | 311 |
| | Pulladiumchlorid | 311 |
| | Ammoniumpalladiumchlorid | 311 |
| | Palladiumjodür | 311 |
| | Palladiumcyanür | 311 |
| 45. | Iridium | 311 |
| | Iridiumoxyde | 312 |
| | Iridiumchloride | 312 |
| | Ammoniumiridiumchlorid | 312 |
| 46. | Rhodium | 312 |
| 47. | Ruthenium | 312 |
| 48. | Osmium | 313 |
| | Osmiumoxyde | 313 |
| | Osmiumsäure | 314 |
| | Osmiumchloride | 314 |

# Druckfehler.

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Seite | 1 | Zeile | 10 | von | oben | lese | man sei | statt | seie |
| ,, | 6 | ,, | 3 | ,, | ,, | ,, | ,, Verwandtschaft | ,, | Verwandschaft |
| ,, | 55 | ,, | 1 | ,, | ,, | ,, | ,, Knallsäure | ,, | Knalläure |
| ,, | 78 | ,, | 10 | ,, | ,, | ,, | ,, Zn O | ,, | Zn C |
| ,, | 89 | ,, | 7 | ,, | unten | ,, | ,, geht | ,, | wird |
| ,, | 105 | ,, | 13 | ,, | ,, | ,, | ,, Sulphid | ,, | Sulphur |
| ,, | 123 | ,, | 13 | ,, | ,, | ,, | ,, der | ,, | die |
| ,, | 127 | ,, | 19 | ,, | oben | ,, | ,, $KaO . SO_3$ | ,, | $KaO . SO_5$ |
| ,, | 141 | ,, | 18 | ,, | unten | ,, | ,, $2(NaO . CO_2)$ | ,, | $(2NaZ . CO_2)$ |
| ,, | 148 | ,, | 7 | ,, | oben | ,, | ,, solutus | ,, | solutas |
| ,, | 152 | ,, | 4 | ,, | unten | ,, | ,, Arfvedson | ,, | Artvedson |
| ,, | 164 | ,, | 4 | ,, | ,, | ,, | ,, $_cP O_5$ | ,, | $_cP C_5$ |
| ,, | 166 | ,, | 2 | ,, | ,, | ,, | ,, $_bP O_5$ | ,, | $_bP_5O$ |
| ,, | 180 | ,, | 22 | ,, | ,, | ,, | ,, einen | ,, | einem |
| ,, | 194 | ,, | 10 | ,, | ,, | ,, | ,, albi | ,, | album |
| ,, | 228 | ,, | 14 | ,, | ,, | ,, | ,, sich | ,, | sie |
| ,, | 243 | ,, | 14 | ,, | oben | ,, | ,, $2PbO . CrO_3$ | ,, | $PbO . CrO_3$ |
| ,, | 261 | ,, | 12 | ,, | ,, | ,, | ,, Sprödglaserz | ,, | Sprögplaserz |
| ,, | 274 | ,, | 13 u. 14 | ,, | ,, | ,, | ,, $Hg_2O$ und $HgO$ | ,, | $Hg_2Cl$ und $HgCl$ |
| ,, | 296 | ,, | 6 | ,, | ,, | ,, | ,, $AgO . SO_3$ | ,, | $AgO . SO_2$ |
| ,, | 301 | ,, | 21 | ,, | unten | ,, | ,, Silber | ,, | Slber |

---

Seite 28 Zeile 18 von unten schalte man zwischen Brommagnesium und schwefelsaures Kali „Jodkalium, Jodnatrium, Jodmagnesium“ ein.

,, 214 ,, 7 ,, oben schalte man zwischen wässserigen und wird „Lösung“ ein.

---

# ANORGANISCHE CHEMIE.

---

## Einleitung.

1. Keiner Wissenschaft schwebte zu den verschiedenen Zeiten ein so verschiedenes Ziel vor, als der Chemie, der Wissenschaft, deren Studium wir nun beginnen wollen; keine Wissenschaft wurde demnach so verschieden definirt, als sie.

Während bei andern Disciplinen gleich der Name jedem Laien die Tendenz aufklärt, so wird in der Chemie erst eine gewisse Menge von Thatsachen als bekannt vorausgesezt, um ihre Definition gehörig aufzufassen.

Von der Mineralogie sagt gleich der Name, dass sie die Wissenschaft von den Mineralien, von der Zoologie, dass sie die Lehre von den Thieren seie. Die Anatomie war immer die Lehre von den Formbestandtheilen organisirter Körper, die Botanik immer die Lehre von den Pflanzen. Nicht so in der Chemie.

Einmal beschrieb man die Chemie als die Kunst unedle Metalle in Silber und Gold zu verwandeln, ein andermal als die Kunst Arzneien zu bereiten, u. dgl. Die wahre Bedeutung erhielt sie erst in der Mitte des 17. Jahrhunderts, wo sie sich von der goldmachenden Kunst, der Alchymie, vollständig trennte, von der Heilkunde unabhängig machte, ihrem wahren Ziele entgegen zu gehen anfing. Jetzt tritt sie in die Reihe der Naturwissenschaften, und erhebt sich, durch ausgezeichnete Männer gefördert, dergestalt, dass sie allen übrigen Naturwissenschaften eine unerschöpfliche Quelle, ein eherner Grund zu deren Aufbau wird. Und wir sehen in der That auch in der neuesten Zeit die medicinischen Wissenschaften in das Bereich der exacten Naturwissenschaften treten, weil sie auf Grund der Chemie und Physik zu bauen angefangen haben.

2. Ohne in die Geschichte dieser Wissenschaft, die sich ausgezeichnet und ausführlich in Kopp, Geschichte der Chemie. 4 Bde. Braunschweig. Vieweg, im Grundrisse in Wagner, die Geschichte der Chemie. Leipzig 1854, 2. Aufl. 1856, ferner im Handwörterbuche der reinen und angewandten Chemie von Liebig, Poggendorf und Wöhler. (Braunschw. Vieweg.) Artikel: Chemie, vertreten findet, einzugehen, sei es uns erlaubt, von der Ableitung des Wortes Chemie zu sprechen, über dessen Ursprung noch immer Dunkel herrscht.

Einige leiten es vom griechischen χεω, ich schmelze, ab, wornach sie Chemie, Andere von χυμος, Saft, wornach sie Chymie heissen sollte; noch Andere von dem Worte Chemi oder Cham, Namen Aegyptens wegen der schwarzen Farbe seines Erdreiches, wesshalb sie auch die schwarze Kunst und ihre Jünger Schwarzkünstler hiessen.

3. Physik und Chemie sind einander verwandt; desshalb wollen wir durch einige Beispiele ihren Unterschied zeigen.

Erhitzt man Schwefel in verschlossenen Gefässen, so schmilzt er, siedet, verwandelt sich dabei in Dämpfe, die sich in kalten Räumen als gelbes Pulver absetzen, welches wieder Schwefel ist. Dasselbe geschieht mit einer grossen Anzahl anderer Körper.

Eisen wird in der Nähe des Magnetes selbst zum Magnete, d. h. erlangt die Fähigkeit, kleine Eisenstückchen anzuziehen; aus der magnetischen Atmosphäre gebracht, geht es, immer das ursprüngliche Eisen bleibend, der magnetischen Eigenschaft verlustig.

Kupfer und Zink in Flächenberührung gebracht, erzeugen einen galvanischen Strom, der gleich sich zu entwickeln aufhört, wenn die Berührung aufgehoben wird. Sowohl vor, als nach der Berührung sind beide Metalle die alten, diese Berührung rief nicht die geringste Aenderung der innern Beschaffenheit beider Körper hervor.

Diese bisher aufgezählten Erscheinungen gehören in das Gebiet der Physik; denn die Körper erleiden dabei nur eine momentane, keinesfalls aber eine wesentliche Veränderung.

Beim Erhitzen des Schwefels an der Luft schmilzt er, fängt bei 290° C. Feuer und verbrennt zu einem gasförmigen, sehr stark riechenden, Körper.

Eisen an der Luft geglüht, überzieht sich mit einem dunklen Körper, der als dünne Schichte beim Klopfen abspringt, und Eisenhammerschlag heisst.

Kupfer mit Salpetersäure behandelt, löset sich darin mit grüner Farbe auf; dampft man diese Lösung ein, so erhält man blaue Krystalle.

Was für ein Unterschied nun zwischen Schwefel und dem gasförmigen Körper, zwischen Eisen und Eisenhammerschlag, zwischen Kupfer und den blauen Krystallen!

Der gasförmige Körper ist kein Schwefel, der Eisenhammerschlag kein Eisen, die blauen Krystalle sind kein Kupfer mehr; es sind Verbindungen dieser Körper mit andern Körpern, sie sind aus der innigen Berührung des Schwefels und des Eisens mit der Luft, und des Kupfers mit Salpetersäure hervorgegangen.

Erscheinungen dieser Art gehören der Chemie an, die sich demnach definiren lässt als einen Zweig der Naturwissenschaft, dem die Betrachtung und Begründung solcher Erscheinungen obliegt, die aus der innigen Berührung der Körper sich ergeben, deren Resultat Veränderung des Wesens der Körper ist.

Der Physik gehören bekanntlich andere Erscheinungen und deren Begründung an, Erscheinungen, die sich nicht auf Aenderung des Wesens beziehen. So z. B. sind die Erscheinungen der Schwingung, des Lichtes, der Wärme, des Stosses, u. dgl. physikalisch.

Es waltet eine sehr innige Beziehung zwischen den beiden Wissenschaften ob, das Verständniss der einen setzt das der andern voraus; sie müssen desshalb so studirt werden, dass Physik der Chemie voran, nach Erlernung der Elemente beider, sie einander parallel gehen. Ohne Physik liesse sich keine Chemie denken, denn ohne Kenntniss der allgemeinen Eigenschaften der Körper ist keine Erkenntniss der speciellen möglich; welchen Nutzen haben nicht, nur beispielsweise gesagt, die Lehre von der

Wärme, von der Elektricität, vom Magnetismus, vom Lichte, von der Diffusion, der En- und Exosmose der Chemie gebracht? Würde die Chemie ohne diese Lehren so grosse Fortschritte gemacht haben? Sie würde ohne der Physik auf der niedern Stufe der goldmachenden Kunst geblieben sein.

Ebenso wie die Physik der Chemie die wahre Stütze bildet, ebenso sind es beide miteinander vereint vielen andern Wissenschaften. Würde von einer wissenschaftlichen Mineralogie, von einer solchen Physiologie und Pathologie die Rede sein können?

Erst seitdem Physik und Chemie in jene Entwicklungsphase getreten sind, in der sie im Stande waren, ihr Licht über das Dunkel anderer Wissenschaften auszubreiten, erst seit dieser Zeit sehen wir wahrhafte Fortschritte in diesen Wissenschaften.

Die Chemie und Physik waren es, die z. B. die tolle Idee von der Lebenskraft aus den Köpfen der Physiologen und Aerzte gebannt haben, sie sind es, die alle Zweige des Wissens und Könnens beeinflussen, begründen und vervollkommnen helfen.

Die Chemie ist eine Naturwissenschaft, denn ihr Object sind ja die Körper und leztere in ihrer unendlich grossen Mannigfaltigkeit und Zahl die Natur.

Das Gebiet der Chemie ist ein ungeheures, denn alle Körper gehören 4.
rücksichtlich ihrer Mischung und ihres gegenseitigen Verhaltens, dahin.

Für die Erlernung ist daher eine Zerklüftung dieses Gebietes von Nothwendigkeit, die in den folgenden Zeilen vorgenommen werden soll.

Die Hauptzweige der Chemie sind: 1) die *reine*, *theoretische* oder *philosophische*, und 2) die *angewandte* oder *praktische*. Die erstere hat die wissenschaftliche Darstellung und Begründung der chemischen Erscheinungen, die letztere die Anwendung chemischer Lehren auf andere Wissenschaften, auf Künste und Gewerbe zum Gegenstande.

Die *medicinische*, *technische* und *Agriculturchemie* zählen zu den Zweigen der angewandten, die Experimental- und analytische Chemie sowohl zu denen der letztern, wie auch zu denen der reinen Chemie.

Man theilte die medicinische Chemie oft in die *physiologische*, *pathologische*, *pharmaceutische* und *gerichtlich-polizeiliche*, oft aber auch nur in die physiologische und pathologische ab. Zur Verständigung sei hier zu erwähnen, dass die physiologische und pathologische Chemie Theile der Physiologie und Pathologie, die pharmaceutische und gerichtlich-polizeiliche Theile der Pharmacie- und Staats-Arzneikunde seien, daher die Bezeichnung medicinische Chemie nur eine collective, bald in diesem, bald in jenem, nämlich *engern* und *weitern*, Sinne sein könne.

Althergebracht, durch wissenschaftliche Thatsachen aber nicht gerecht- 5.
fertigt, sondern im Gegentheile sehr wankend gemacht, ist die Eintheilung der Chemie in die *anorganische* und *organische*, welch erstere sich vorzugsweise mit den der sogenannten unbelebten Natur, letztere mit den der sogenannten belebten Natur entsprossenen Körpern und ihren Verbindungen beschäftigt.

Diese Eintheilung kann keinesfalls logisch sein, da Niemand in der Welt eine Gränze zwischen organischen und anorganischen Körpern zeigen kann, und all derlei Versuche noch immer an der Mannichfaltigkeit und Fülle physischer Thatsachen gescheitert sind. Von dem einfachsten Mineralkörper bis zur complicirtesten Organismus ist eine ununterbrochene Reihe, immer mehr und ganz alllmälig geht aus dem Einfachen das Zusammengesetzte, aus dem Zusammengesetzten das Complicirte, aus dem Complicirten das Complicirteste hervor, ohne dass nur immerhin eine Kluft zwischen Ein-

fachem und Zusammengesetztem bemerkt, ohne dass eine Gränze gezogen werden könnte. Nullus saltus in natura.

Anmerkung. Das Studium der Chemie setzt Vorkenntnisse voraus, zu denen, neben entsprechender allgemeiner Bildung, die Physik, Zoologie, Botanik, Mineralogie und die Elemente der Krystallographie gehören. Für das Studium der medicinischen Chemie werden nebst den genannten auch Anatomie, Physiologie und Pathologie als Vor- und Hülfswissenschaften erfordert.

Der rationelle Arzt, Apotheker, Oekonom, Naturforscher, Berg- und Hüttenmann, sogar der gebildete Laie kann ihrer heutzutage nicht entbehren, da sich ihre Lehren über alle Zweige menschlichen Wissens und Könnens verbreiten, und da ihren Fortschritten die enorme Entwickelung der Cultur und die Befreiung von den Banden mittelalterlicher Finsterniss zu danken ist.

---

# I. ALLGEMEINER THEIL.

## Theilbarkeit der Körper.

6. Atome heissen, wie aus der Physik bekannt, die kleinsten mechanisch nicht mehr theilbaren Theile der Körper; ihre Annahme ist eine blosse Hypothese, denn es kann keinesfalls logisch sein anzunehmen, ein materielles Theilchen sei, bei einem gewissen Punkte angelangt, nicht mehr theilbar; wir sind indess, wie aus dem Folgenden noch einleuchten wird, zur Adoptirung dieser Hypothese genöthigt, da wir im entgegengesetzten Falle einen guten Theil der chemischen Erscheinungen ganz gewiss nicht erklären könnten.

Die Atome werden durch Cohäsion zum grössern Körper zusammengehalten, welche in den festen Körpern bedeutend, in den flüssigen minder, und in den luftförmigen noch geringer ist.

Die durch mechanische Theilung der Körper erhaltenen gleichartigen, homogenen, das heisst dem ursprünglichen grossen Körper in ihrem Verhalten gleichen, Theilchen können durch chemische Einwirkung in ungleichartige, heterogene, Theile zerlegt werden (chemische Theilung).

7. Bei fortgesetzter chemischer Theilung kommt man auf Körper, die sich nicht mehr weiter zerlegen lassen, es sind diess die Elemente, Grundstoffe, Urstoffe, chemisch einfachen Körper oder einfachen Radicale, zum Unterschiede von den zusammengesetzten Körpern, die aus den Verbindungen der Urstoffe bestehen. Keinesfalls sind die Elemente in diesem Sinne mit den vier Elementen der Alten zu verwechseln.

Die Atome der einfachen Körper sind Urstoffe, die der zusammengesetzten sind zusammengesetzt, sie sind Atomgruppen oder Atomcomplexe.

8. Die ungleichartigen, also durch chemische Theilung eines zusammengesetzten Körpers entstandenen Theile heissen die Bestandtheile dieses Körpers, von denen man nähere, entferntere und entfernteste zu unterscheiden hat. Die ersteren gehen aus der unmittelbaren Zerlegung des Körpers, die zweiten aus der Zersetzung der erstern, und die letztern aus der Zerlegung des zweiten hervor. Nachstehende Tabelle verdeutliche das Gesagte.

| Nähere Bestandtheile. | | Entferntere. | Entfernteste. |
|---|---|---|---|
| Alaun | Schwefelsaures Kali . . | Kali . . . . . . . | Kalium. Sauerstoff. |
| | | Schwefelsäure . . | Schwefel. Sauerstoff. |
| | Schwefelsaure Thonerde | Thonerde . . . . | Aluminium. Sauerstoff. |
| | | Schwefelsäure . . | Schwefel. Sauerstoff. |

In diesem Falle sind die entferntesten Bestandtheile Urstoffe, da sie sich in ungleichartige Theile nicht zerlegen lassen.

Solcher Urstoffe sind heute zwei und sechszig mit Gewissheit gekannt; 9.
die folgende Tabelle führt sie namentlich auf, und gibt ihre chemische Bezeichnung, die Anfangsbuchstaben ihrer lateinischen Namen an.

1. Sauerstoff, Oxygenium, O.
2. Wasserstoff, Hydrogenium, H.
3. Stickstoff, Nitrogenium, N.
4. Chlor, Chlorina, Cl.
5. Brom, Bromina, Br.
6. Jod, Jodina, J.
7. Fluor, Fluorina, Fl.
8. Schwefel, Sulphur, S.
9. Selen, Selenium, Se.
10. Tellur, Tellurium, Te.
11. Phosphor, Phosphorus, P.
12. Arsen, Arsenicum, As.
13. Bor, Borium, Bo.
14. Kiesel, Silicium, Si.
15. Kohlenstoff, Carboneum, C.
16. Kalium, Kalium, Ka.
17. Natrium, Natrium, Na.
18. Lithium, Lithium, Li.
19. Baryum, Baryum, Ba.
20. Strontium, Strontium, Sr.
21. Calcium, Calcium, Ca.
22. Magnesium, Magnesium, Mg.
23. Beryllium, Beryllium, Be.
24. Aluminium, Aluminium, Al.
25. Zirconium, Zirconium, Zr.
26. Norium, Norium, No.
27. Thorium, Thorium, Th.
28. Yttrium, Yttrium, Y.
29. Erbium, Erbium, E.
30. Terbium, Terbium, Tb.
31. Cerium, Cerium, Ce.
32. Lanthan, Lanthanum, La.
33. Didym, Didymum, Di.
34. Mangan, Manganum, Mn.
35. Eisen, Ferrum, Fe.
36. Kobalt, Cobaltum, Co.
37. Nickel, Nicolum, Ni.
38. Uran, Uranium, Ur.
39. Chrom, Chromium, Cr.
40. Zink, Zincum, Zn.
41. Cadmium, Cadmium, Cd.
42. Kupfer, Cuprum, Cu.
43. Blei, Plumbum, Pb.
44. Zinn, Stannum, Sn.
45. Titan, Titanium, Ti.
46. Tantal, Tantalium, Ta.
47. Niob, Niobium, Nb.
48. Ilmenium, Ilmenium, Il.
49. Wolfram, Wolframium, W.
50. Molybdän, Molybdaenum, Mo.
51. Vanadium, Vanadium, Va.
52. Wismuth, Bismuthum, Bi.
53. Antimon, Stibium, Sb.
54. Quecksilber, Hydrargyrum, Hg.
55. Silber, Argentum, Ag.
56. Gold, Aurum, Au.
57. Platin, Platinum, Pt.
58. Palladium, Palladium, Pd.
59. Iridium, Iridium, Ir.
60. Rhodium, Rhodium, Rh.
61. Ruthenium, Ruthenium, Ru.
62. Osmium, Osmium, Os.

Zur Ermittlung der Bestandtheile eines zusammengesetzten Körpers 10.
schlägt man entweder den analytischen oder den synthetischen Weg ein. Scheidet man aus dem Körper die Bestandtheile einzeln ab, so heisst diess Analysis, verbindet man die Bestandtheile zu einem neuen Körper, so heisst diess Synthesis.

---

## Affinität.

11. Als Ursache der chemischen Vereinigung der Stoffe nimmt man eine Kraft an, die man chemische Anziehungskraft, Affinität, Vereinigungsstreben, Verwandschaft, Wahlverwandschaft, nennt, obschon die zwei letztern Namen eigentlich unpassend sind, da sich weniger ihrer Natur nach verwandte, sondern in ihrer Beschaffenheit einander entgegengesetzte Körper anziehen, wie diess die tägliche Erfahrung lehrt.

12. Die chemische Verbindung ist die Wirkung dieser Kraft; sie ist nemlich die Vereinigung zweier oder mehrerer Elemente zu einem neuen Körper mit neuen Eigenschaften, sie ist durch innige Berührung der Bestandtheile zu Stande gekommen; der neue Körper hat mit den Bestandtheilen wenig oder gar nichts gemein, es lassen sich dieselben nur durch chemische Kräfte daraus abscheiden.

Die chemische Anziehungskraft kommt nur dann in Thätigkeit, wenn sich die Körper innig berühren; eine solche innige Berührung wird durch Aufhebung der Cohäsion u. s. w., hervorgebracht, daher durch Auflösen in Wasser, Schmelzen u. dgl. Die alten Chemiker sagten: Corpora non agunt, nisi fluida.

Diese Kraft unterscheidet sich von andern Arten der Anziehung vornehmlich dadurch, dass sie nicht in der Ferne, sondern nur in der unmittelbaren Nähe wirket; so z. B. zeigt die Magnetnadel immer mit einer Spitze nach Norden, wann sie auch hunderte von Meilen vom Pole entfernt ist; Eisen und Schwefel vereinigen sich nie zu Schwefeleisen, wenn sie, jedes in einem Gefässe befindlich, in einiger Entfernung von einander stehen.

13. Es war bisher unmöglich gewisse zusammengesetzte Körper (aus dem organischen Naturreiche) durch Zusammenbringen ihrer Elemente darzustellen; diese Körper werden in den Organen der Thiere und Pflanzen durch den Lebensprocess erzeugt. Man nahm an, dass bei der Production dieser Körper in den Organen neben der chemischen Affinität noch eine besondere Kraft, die Lebenskraft, thätig sei, welche Annahme durch die im Jahre 1828 gemachte Entdeckung Wöhlers, dass man Harnstoff aus anorganischen Körpern darstellen könne, in ihren Grundfesten erschüttert wurde. Diese mystische Kraft, deren Annahme, als Ausgeburt einer am Schreibtische erfundenen Physiologie, lange den Lichtstrahlen exacter Naturwissenschaften den Zutritt zu der physiologischen und pathologischen Finsterniss versagte, diese Kraft existirt durchaus nicht, da, wie uns eine nüchterne Naturbetrachtung lehrt, die Organismen ihre Phasen nach rein physikalisch-chemischen Gesetzen abspinnen.

Sie spuckt nur noch in den Köpfen derer, die, wie Büchner trefflich sagt, noch weit hinter dem heutigen Standpunkte der Wissenschaft zurück sind.

Auch gedachte Körper darzustellen wird der Chemie einst möglich sein, da sich ihre Hülfsmittel tagtäglich vervollkommnen, und uns die Erfahrung lehrte, dass seit Wöhlers epochemachender Entdeckung schon viele Stoffe organischer Natur durch Kunst erhalten wurden.

14. Die Theorie der chemischen Verbindung ist folgende: Jedes Atom ist von einer Aetherhülle umgeben. Bei der chemischen Verbindung, die eine innige Berührung voraussetzt, durchbrechen die Atome heterogener Körper ihre Aetherhüllen, legen sich an einander (Juxtapositio), sind nun von einer Aetherhülle umgeben und bilden ein zusammengesetz-

tes *Atom*, einen *Atomcomplex*, der *mechanisch untheilbar ist*.

Die nun entstandenen zusammengesetzten Atome werden, da sie homogen, durch die Cohäsion zusammengehalten.

Chemische Verbindung ist wohl zu unterscheiden von *mechani-* 15.
*scher Mengung*, *Gemenge*; denn bei der Mengung bleiben die mit einander gemengten Körper dieselben, sie verändern ihre Wesenheit nicht, sie sind oft durch die einfachsten Mittel, z. B. Anwendung des Magnetes, Behandlung mit Wasser u. s. w., von einander zu trennen, ihre Theilchen können nebeneinander liegend durch das Mikroskop, durch die Luppe, ja mit freiem Auge oft gesehen werden.

Bei der chemischen Verbindung ist diess nicht der Fall, denn hier werden zur Abscheidung der Bestandtheile chemische Kräfte erfordert.

Man unterscheidet chemische Verbindungen *erster*, *zweiter* und 16.
*dritter Ordnung*. Verbinden sich zwei einfache oder zusammengesetzte Radicale, oder ein einfaches mit einem zusammengesetzten Radical, so entsteht eine Verbindung erster Ordnung.

Wir sprachen so eben von zusammengesetzten Radicalen, ohne vorher deren Begriff erörtert zu haben, was demnach jetzt unsere Aufgabe ist. Ein *zusammengesetztes Radical* ist diejenige binäre, trinäre, quaternäre u. s. w., Verbindung, welche die Eigenschaft hat, sich wie ein einfacher Körper zu verhalten.

Durch Vereinigung zweier Verbindungen erster Ordnung entsteht eine Verbindung zweiter, durch Vereinigung zweier Verbindungen zweiter eine Verbindung dritter Ordnung.

Das folgende kleine Tabellchen soll das Gesagte beleuchten.

| Elemente | Verbindungen: erster | zweiter Ordnung. | dritter |
|---|---|---|---|
| Kalium<br>Sauerstoff | Kali | Schwefelsaures Kali | Alaun |
| Schwefel<br>Sauerstoff | Schwefelsäure | | |
| Aluminium<br>Sauerstoff | Thonerde | Schwefelsaure Thonerde | |
| Schwefel<br>Sauerstoff | Schwefelsäure | | |

Es besteht demnach eine jede chemische Verbindung, was immer für welcher Ordnung, aus zwei Faktoren (*dualistische Ansicht*). Die Faktoren einer Verbindung erster Ordnung sind Radicale, die einer Verbindung zweiter Verbindungen erster, die einer Verbindung dritter Verbindungen zweiter Ordnung.

Als Ursachen des Zustandekommens chemischer Verbindungen und 17.
Zersetzungen lassen sich anführen: das Licht, die Wärme, die Electricität, das verschiedene Vereinigungsstreben, die Fermente und die Contactsubstanzen.

*Das Licht*. Quecksilber-, Silber- und Goldsalze werden am Lichte unter Abscheidung des Metalles zersetzt, Chlorwasser derartig verändert, dass es Lackmus röthet, während es früher selben entfärbte. Ein Gemenge von Chlorgas und Wasserstoffgas, das sich im Dunklen nicht verbindet, vereiniget sich im zerstreuten Lichte langsam, im Sonnenlichte unter Explosion.

*Die Wärme*. Wahrscheinlich ist es, dass eine jede chemische Ver-

bindung bei hinreichend hoher Temperatur zerlegt wird; demnach hängt die Existenz aller chemischen Verbindungen vom Grade der Temperatur ab.

Glüht man Kalkstein, der aus Kalk und Kohlensäure besteht, so entweicht letztere. Erhitzt man in einer Retorte den aus Quecksilber und Sauerstoff bestehenden rothen Präcipitat, so zerfällt er in seine Bestandtheile. Wird Quecksilber in einem langhalsigen Kolben längere Zeit bei einer seinem Siedepunkte nahe liegenden Temperatur erhalten, so verwandelt es sich, indem es mit Sauerstoff der Luft in Verbindung tritt, in den rothen Präcipitat. Leitet man Schwefeldämpfe über glühende Kohlen, so entsteht eine wasserhelle, flüchtige Flüssigkeit, Schwefelkohlenstoff genannt.

Je complicirter ein Körper zusammengesetzt ist, in desto niederer Temperatur wird er in der Regel zersetzt. Diess gilt besonders für organische Körper, welche durch höhere Temperatur in minder complizirte Verbindungen übergehen, d. h. die Elementar-Atome solcher complizirten Verbindungen werden durch die Wärme genöthiget zu einfachern Gruppen zusammenzutreten. Als Beleg hierfür dient die trockene Destillation vieler organischer Körper, bei welcher aus diesen viele chemische Verbindungen erhalten werden, die ursprünglich und als solche darin nicht enthalten waren.

18. Die Electricität. Seit H. Davy wird die strömende Electricität sehr häufig benutzt, theils Verbindungen, theils Zersetzungen zu bewerkstelligen. Belege für Zersetzung vieler Körper durch Electricität geben die Zerlegung des Wassers, der Salze u. s. w., durch den galvanischen Strom; für die Verbindungen, die unter Mitwirkung der Electricität zu Stande kommen, die Vereinigung von Wasserstoffgas mit Sauerstoffgas zu Wasser, wenn man durch ein Gemenge von beiden den electrischen Funken schlagen lässt.

Aus dem Verhalten der Körper zur strömenden Electricität floss der Satz, dass jede chemische Verbindung aus zwei Factoren, einem electrisch positiven und einem electrisch negativen bestehe. (Uebereinstimmung mit der dualistischen Ansicht).

Man sah die elektrische Anziehung, als indentisch mit der chemischen Affinität, als Grundursache der chemischen Verbindung an (electro-chemische Theorie), da, je entgegengesetztere Eigenschaften zwei Körper haben, desto eher sie sich vereinigen, was auch bei einander electrisch entgegengesetzten Körpern geschieht. Gewöhnlich sind sich einander entgegengesetzte Körper auch electrisch entgegengesetzt.

Obgleich uns bis jetzt directe Beweise für die Identität der chemischen Affinität mit der electrischen Anziehung noch abgehen, so ist mit hoher Wahrscheinlichkeit zu vermuthen, dass beide Kräfte wirklich identisch sind.

Die chemische Vereinigung der Körper ist nach der electro-chemischen Theorie in der electrischen Anziehung der Atome, in Folge des electrischen Gegensatzes, begründet; es erfolgt demnach bei der chemischen Verbindung Ausgleichung der entgegengesetzten Electricitäten.

19. Die Wahlverwandtschaft. Man unterscheidet eine einfache, doppelte und prädisponirende Verwandtschaft. Zersetzung durch einfache Wahlverwandtschaft, einfaches Vereinigungsstreben, einfache Substitution, hat Statt, wann ein aus zwei Bestandtheilen bestehender Körper mit einem zweiten zusammenkommt, und letzterer sich mit einem Bestandtheile des erstern verbindet, wobei natürlich der andere Bestandtheil ausgeschieden wird. Beispiel. Wird zu im Wasser aufgelöstem kohlensauren Kali Schwefelsäure gesetzt, so verbindet sich letztere mit dem Kali, während erstere unter Aufbrausen entweicht; denn:

Kohlensaures Kali { Kohlensäure / Kali }
Schwefelsäure . . . } Schwefelsaures Kali.

Demnach wurde im kohlensauren Kali die Kohlensäure einfach durch Schwefelsäure substituirt.

Beim Zusammenbringen zweier Körper, deren jeder aus zwei Bestandtheilen besteht, findet oft Austausch dieser Bestandtheile, d. i. Zersetzung durch wechselseitige Substitution, doppelte Wahlverwandtschaft, doppeltes Vereinigungsstreben, Wechselzersetzung, Statt. Beispiel. Mischt man die Auflösungen von Jodkalium und Quecksilberchlorid (Aetzsublimat) zusammen, so entsteht ein schön rother Niederschlag von Quecksilberjodid und in der Flüssigkeit bleibt Chlorkalium gelöst; denn:

Jodkalium { Kalium . . . . . . . . . . . . / Jod . . . . . . }
Quecksilberchlorid { Quecksilber } Quecksilberjodid. / Chlor . . . . . . . . . . } Chlorkalium.

Eine aus zwei Bestandtheilen bestehende Verbindung kann oft durch einen Körper allein nicht zersetzt werden; dazu wird die Gegenwart eines dritten erfordert, der den ersten zu zersetzen den zweiten befähiget. Ist diess der Fall, so spricht man von der prädisponirenden Verwandtschaft. Beispiel. Zink ist nicht im Stande unter gewöhnlichen Verhältnissen Wasser zu zersetzen; hierzu wird die Gegenwart einer Säure, z. B. der Schwefelsäure erfordert. Diese sucht als starke Säure sich mit Basen zu verbinden; findet sie keine vor, und es sind die Bedingnisse gegeben, so bildet sie solche. Hier veranlasst sie das Zink Wasser zu zersetzen, sich mit dessen Sauerstoff zu einer Base, Zinkoxyd, zu verbinden, die sich mit Schwefelsäure zu einem Salze, zu schwefelsaurem Zinkoxyde nämlich, vereinigt. Unter Brausen entweicht Wasserstoffgas; denn:

Wasser { Wasserstoff / Sauerstoff }
Zink . . . . . . . } Zinkoxyd }
Schwefelsäure . . . . . . . . } Schwefelsaures Zinkoxyd.

Im überschüssigen Wasser bleibt das gebildete Salz zurück und kann durch Abdampfen daraus erhalten werden.

Die Fermente. Diese sind in Zersetzung begriffene organische 20.
Substanzen, die, wenn sie mit gewissen organischen Körpern in unmittelbare Berührung gebracht werden, der letztern Zersetzung veranlassen. Hierbei findet kein Austausch der Bestandtheile Statt, die Zersetzung des Fermentes geht neben der des organischen Körpers fort. Es wird durch die Gegenwart des Fermentes ein Andersgruppiren der Elementar-Atome des organischen Körpers veranlasst. Das beste Beispiel hierfür gibt uns das Zerfallen des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure, wie diess im organischen Theile dieses Werkchens wird auseinander gesetzt werden.

Die Contactsubstanzen sind solche Körper, die durch ihre blosse Gegenwart chemische Verbindungen, wie Zersetzungen einleiten können. Sie nehmen nämlich eine grosse Quantität der Stoffe in ihre Poren auf, verdichten sie also, und vermitteln, indem sie dadurch meist ins Glühen kommen, die innige Berührung und schlüsslich die Verbindung der Körper, wie wir diess z. B. am Platinschwamm sehen.

Die Erklärung dieser Erscheinung lässt sich somit ohne Annahme einer katalytischen Kraft geben. Beispiel von Contactwirkung. An der Luft bleibt Wasserstoffgas unverändert; wird es aber über höchst

fein zertheiltes Platin (Platinschwamm) geleitet, dann kommt letzterer ins Glühen, es entzündet sich der Wasserstoff und verbindet sich so mit dem Sauerstoffe der Luft.

20. Was man unter Verbindungen auf unmittelbarem und solchen auf mittelbarem Wege entstanden, zu verstehen habe, bedarf keiner Erörterung.

Manche Körper vereinigen sich nur dann, wenn sie im Zustande ihres Freiwerdens aus anderweiten Verbindungen sich treffen; von diesen sagt man: sie verbinden sich in statu nascenti.

---

## Chemische Aequivalente.

(Stöchiometrie.)

21. Die Bestandtheile einer jeden chemischen Verbindung sind in bestimmten, unabänderlichen Verhältnissen zusammengetreten.

Dieses Naturgesetz beurkundet ein unumstössliches Merkmal einer jeden chemischen Verbindung; es wurde zu Ende des vorigen Jahrhunderts gefunden und hatte grosse Fortschritte in der Chemie zur Folge.

Die, eine jede chemische Verbindung zusammensetzenden, Elemente sind stets in demselben Verhältnisse vereiniget.

Durch Vergleich der Gewichte der einzelnen mit einander verbundenen Elemente mit dem Gewichte der ganzen Verbindung kommt man zu dem Resultate, dass das Gewicht der Verbindung gleich ist der Summe der Gewichte ihrer Bestandtheile, woraus folgt: dass die Stoffe bei ihrer Vereinigung die ursprünglichen Gewichte beibehalten haben.

Zur Erläuterung des Gesagten diene ein Beispiel. Zinnober ist ein sehr bekannter, aus Quecksilber und Schwefel bestehender Körper, dessen beide Bestandtheile in dem Verhältnisse zusammengetreten sind, dass auf 16 Gewichtstheile Schwefel 100 Gewichtstheile Quecksilber kommen. Wollte man versuchen 100 Quecksilber mit 27 Schwefel zu verbinden, so wird das Resultat des Versuches einfach und immer das sein, dass sich 100 Quecksilber nur mit 16 Schwefel zu 116 Gewichtstheilen Zinnober vereinigen, während 11 Schwefel unverbunden zurückbleiben.

Möge der Zinnober ein natürlicher oder ein künstlich dargestellter sein, seine Bestandtheile sind immer in demselben Gewichtsverhältnisse vereinigt.

Der rothe Präcipitat besteht aus Quecksilber und Sauerstoff, die in dem Verhältnisse vereiniget sind, dass darin auf 100 Quecksilber 8 Sauerstoff sich vorfinden.

Der Aetzsublimat enthält auf 100 Quecksilber 35,5 Chlor; die Salzsäure auf 35,5 Chlor 1 Wasserstoff; das Wasser auf 1 Gewichtstheil Wasserstoff 8 Gewichtstheile Sauerstoff, das Stickstoffoxydul auf 8 Sauerstoff 14 Stickstoff. Im Schwefelwasserstoffe kommen auf 16 Schwefel 1 Wasserstoff; u. s. w.

Die Zahl 100 für das Quecksilber, 16 für den Schwefel, 8 für den Sauerstoff, 35,5 für das Chlor, 1 für den Wasserstoff, 14 für den Stickstoff, u. dgl., drücken diejenigen Gewichtsmengen aus, in denen sich genannte Elemente theils unter sich, theils mit andern Elementen verbinden können.

Man nennt diese Zahlen Atomgewichte, Mischungsgewichte, Aequivalente, welch' letzterer Name der passendste ist, da sich diese Gewichte in Verbindungen gegenseitig ersetzen, wie diess schon aus dem Beispiele erhellet.

Da das Aequivalent des Wasserstoffes das kleinste aller Aequivalente ist, so hat man es = 1 gesetzt und darnach die übrigen Atomgewichte berechnet.

Man sagt: das Aequivalent des Quecksilbers ist gleich 100, das des Chlors gleich 35,5, das des Schwefels gleich 16, u. s. w.

Zur Bekräftigung des Gesagten diene die Thatsache: dass, wenn zwei ähnlich zusammengesetzte Körper mittelst Wechselersetzung ihre Bestandtheile austauschen, jeder der ausgetauschten Bestandtheile gerade hinreicht, um mit dem der andern Verbindung sich vollständig zu vereinigen.

In der Verbindung des Kaliums mit Jod, die man Jodkalium nennt, kommen auf 39,2 Gewichtstheile Kalium 127 Gewichtstheile Jod, im Aetzsublimat, wie schon erwähnt, auf 100 Quecksilber 35,5 Chlor.

Bringt man nun 166,2 Jodkalium mit 135,5 Aetzsublimat beide in Auflösung zusammen, so entstehen 74,7 Chlorkalium, was in Wasser gelöst bleibt, und 227 Quecksilberjodid, welches als rother Niederschlag zu Boden fällt; es reichen also die Gewichtsmengen der Bestandtheile vollkommen aus, die neuen Verbindungen zu bilden.

Das Aequivalent der ganzen Verbindung ist gleich der Summe der Aequivalente ihrer Bestandtheile. 22.

Demnach ist das Aequivalent des Jodkaliums 166,2, das des Chlorkaliums 74,7, das des Quecksilberchlorids 135,5, u. s. w.

Die folgende Tabelle bringt die Aquivalente der einfachen Stoffe. In einer Columne sind sie nach Wasserstoff = 1, in der andern nach Sauerstoff = 100 berechnet.

| Elemente. | H = 1. | O = 100. | Elemente. | H = 1. | O = 100. |
|---|---|---|---|---|---|
| Sauerstoff . . | 8, | 100, | Strontium . . | 43,8 | 548, |
| Wasserstoff . . | 1, | 12,5 | Calcium . . . | 20, | 250, |
| Stickstoff . . . | 14, | 175, | Magnesium . | 12, | 150, |
| Chlor . . . . | 35,5 | 443,7 | Beryllium . . | 7, | 87,5 |
| Brom . . . . | 80, | 1000, | Aluminium . . | 13,7 | 171, |
| Jod . . . . | 127, | 1586, | Zirkonium . . | 33,6 | 420, |
| Fluor . . . . | 19, | 237,5 | Norium . . . | ? | ? |
| Schwefel . . . | 16, | 200, | Thorium . . | 59,5 | 744, |
| Selen . . . . | 39,7 | 490,9 | Yttrium . . . | 32,2 | 402,3 |
| Tellur . . . . | 64,2 | 801,7 | Erbium . . . | ? | ? |
| Phosphor . . | 32, | 400, | Terbium . . | ? | ? |
| Arsen . . . . | 75, | 937,5 | Cerium . . . | 47,3 | 590,7 |
| Bor . . . . | 10,9 | 136, | Lanthan . . . | 47, | 588, |
| Kiesel . . . . | 22,2 | 277,5 | Didym . . . | 49,6 | 620, |
| Kohlenstoff . . | 6, | 75, | Mangan . . . | 27,6 | 345, |
| Kalium . . . | 39,2 | 490, | Eisen . . . | 28, | 350, |
| Natrium . . . | 23, | 287,2 | Kobalt . . . | 29,5 | 369, |
| Lithium . . . | 6,5 | 81,2 | Nickel . . . | 29,6 | 370, |
| Baryum . . . | 68,5 | 856,5 | Uran . . . . | 60, | 750, |

| Elemente. | H = 1. | O = 100. | Elemente. | H = 1. | O = 100. |
|---|---|---|---|---|---|
| Chrom . . . | 26,7 | 333,5 | Molybdän . . | 46, | 575, |
| Zink . . . . | 32,5 | 406,5 | Wismuth . . | 212,8 | 2660, |
| Cadmium . . | 55,7 | 696,8 | Antimon . . | 129, | 1612,5 |
| Kupfer . . . | 31,7 | 396,6 | Quecksilber . | 100, | 1250, |
| Blei . . . . | 103,6 | 1294,5 | Silber . . . | 108, | 1350, |
| Zinn . . . . | 58, | 725, | Gold . . . . | 196,4 | 2455, |
| Titan . . . . | 25,2 | 314,8 | Platin . . . | 98,6 | 1232,5 |
| Tantal . . . | ? | ? | Palladium . . | 53,2 | 665, |
| Niob . . . . | ? | ? | Iridium . . . | 98,5 | 1232, |
| Ilmenium . . . | ? | ? | Ruthenium . . | 52,1 | 652, |
| Wolfram . . . | 92, | 1150, | Rhodium . . | 51,2 | 652,5 |
| Vanadium . . | 68,5 | 856, | Osmium . . . | 99,4 | 1242,5 |

23. Viele Urstoffe vereinigen sich nicht nur in den angegebenen Verhältnissen, sondern auch in Vielfachen derselben. (Gesetz der multiplen Proportionen.)

So z. B. bildet Stickstoff mit Sauerstoff fünf Verbindungen, worin auf 1 Aeq. Stickstoff, 1, 2, 3, 4 und 5 Aeq. Sauerstoff kommen. Diese Verbindungen sind:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Stickstoffoxydul | enthält auf | 1 Aeq. N., | 1 Aeq. O. |
| Stickstoffoxyd | „ „ | 1 Aeq. „ | 2 Aeq. „ |
| Salpetrige Säure | „ „ | 1 Aeq. „ | 3 Aeq. „ |
| Untersalpetersäure | „ „ | 1 Aeq. „ | 4 Aeq. „ |
| Salpetersäure | „ „ | 1 Aeq. „ | 5 Aeq. „ |

Das heisst:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Im Stickstoffoxydul | kommen auf | 14 | Gewichtstheile N., | 8 Gewichtstheile O. |
| Im Stickstoffoxyd | „ „ | 14 | „ „ | 16 „ „ |
| In der salpetrigen Säure | „ „ | 14 | „ „ | 24 „ „ |
| In der Untersalpetersäure | „ „ | 14 | „ „ | 32 „ „ |
| In der Salpetersäure | „ „ | 14 | „ „ | 40 „ „ |

Eisen bildet mit Sauerstoff drei Verbindungen:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Im Eisenoxydul | kommen auf | 28 | Gewichtstheile Fe, | 8 Gewichtstheile O. |
| Im Eisenoxyd | „ „ | 28 | „ „ | 12 „ „ |
| In der Eisensäure | „ „ | 28 | „ „ | 24 „ „ |

Hieraus das Verhältniss des Eisens zum Sauerstoff, wie 1 : 1 : 1½ : 3.

Aus dem Vorhergegangenen ergiebt sich: Wenn zwei Körper in mehr als einem Verhältnisse in Verbindung treten, sich die Menge des einen entweder nach einfachen Zahlen, oder nach sehr einfachen Brüchen vervielfacht.

Die Gültigkeit der bisher besprochenen Gesetze beziehet sich nicht bloss auf die Elemente, sondern auch auf deren Verbindungen jedweder Ordnung.

24. Es ist eine auf Erfahrung beruhende wissenschaftliche Thatsache, dass sich die Körper in bestimmten, unabänderlichen Verhältnissen verbinden.

Wie überall, so auch hier, suchte man nach einer Erklärung dieses Factums, und bediente sich hierzu, und zwar mit Erfolg, der Theorie der Atome.

Wie schon auch oben erwähnt, kommt nach dieser Theorie der Materie eine beschränkte Theilbarkeit zu, und man nennt die kleinsten, weiter nicht mehr theilbaren Theile der Körper *Atome*. Die Atome der einfachen Körper sind einfach und heissen *Elementar-Atome*, die der zusammengesetzten Körper sind zusammengesetzt und heissen *Atom-Complexe*. Wir sprachen ferner davon, dass bei der chemischen Vereinigung sich die Atome heterogener Theile aneinanderlegen und dann von einer gemeinschaftlichen Aetherhülle umgeben sind, und nannten diesen Vorgang *Juxtaposition*.

Die beschränkte Theilbarkeit der Materie, die unabänderlichen Gewichtsverhältnisse, in denen sich die Körper verbinden und die Juxtaposition sind die Argumente dieser Theorie. Die Atome sind nicht gleich schwer, sondern differiren in ihren Gewichten, ebenso wie die Aequivalente. Wiegt z. B. ein Atom Sauerstoff 8, so wiegt ein Atom Wasserstoff 1, ein Atom Kohlenstoff 6, u. s. w. Hiernach fällt also der Begriff Atom mit Aequivalent zusammen, daher auch die Bezeichnung der letztern mit dem Worte Atomgewichte, Atome. Das Gesetz der multiplen Proportionen ergibt sich als eine nothwendige Folgerung der Atomtheorie. Da Atome untheilbar sind, Atom mit Aequivalent congruirt, so kann auch von einer Theilbarkeit der Aequivalente keine Rede sein, es müssen daher, wie wir bald sehen werden, Brüche enthaltende chemische Formeln verdoppelt werden. *Aequivalentatome*, als gleichbedeutend mit Aequivalenten, sind die relativen Gewichte der Atome der verschiedenen Stoffe, die das Verhältniss angeben, in denen sich die Atome vereinigen.

Es ist aus der Physik und Krystallographie bekannt, dass man unter 25.
*Isomorphismus* diejenige Eigenschaft der Körper versteht, in gleichen oder einander sehr ähnlichen Krystallformen zu erscheinen.

Unter günstigen Verhältnissen können sich *isomorphe Körper*, ohne merklicher Veränderung der Krystallform, in beliebigen Verhältnissen in Verbindungen ersetzen; so z. B. krystallisiren aus den gemischten wässerigen Auflösungen von Kupfervitriol und Eisenvitriol Krystalle heraus, die rhomboidale Prismen, so wie jedes einzelne Salz, darstellen, und beide Körper in ganz beliebigen Verhältnissen enthalten können.

Unter *Aequivalentvolum* versteht man die relativen Raumgrössen, 26.
in denen sich gasförmige Körper verbinden, welche Verbindungen in sehr einfachen und constanten Verhältnissen vor sich gehen. So zum Beispiele verbindet sich:

| | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Volum | Stickstoffgas | mit | 1 | Volum | Sauerstoffgas | zu | 2 | Volum | Stickoxydgas; |
| 1 | „ | Chlorgas | „ | 1 | „ | Wasserstoffgas | „ | 2 | „ | Chlorwasserstoffgas; |
| 1 | „ | Quecksilbergas | „ | 1 | „ | Chlorgas | „ | 1 | „ | Quecksilberchloridgas; |
| 2 | „ | Wasserstoffgas | „ | 1 | „ | Sauerstoffgas | „ | 2 | „ | Wassergas; |
| 1 | „ | Schwefelgas | „ | 6 | „ | Wasserstoffgas | „ | 6 | „ | Schwefelwasserstoffgas; |
| 1 | „ | Phosphorgas | „ | 6 | „ | Wasserstoffgas | „ | 4 | „ | Phosphorwasserstoffgas; |
| 1 | „ | Schwefelgas | „ | 9 | „ | Sauerstoffgas | „ | 6 | „ | Schwefelsäuregas; |
| 2 | „ | Stickstoffgas | „ | 4 | „ | Sauerstoffgas | „ | 4 | „ | Untersalpetersäuregas; |
| 2 | „ | Chlorgas | „ | 1 | „ | Sauerstoffgas | „ | 2 | „ | Unterchlorigsäuregas; |

u. dergl.

Bei einigen dieser Verbindungen, dem Volum nach, ist das Volum der Verbindung gleich der Summe der Volumina der Bestandtheile, bei andern findet Verdichtung, bei noch andern Vergrösserung des Volums, jedoch immer in bestimmten Verhältnissen, Statt.

27. Die Erfahrung hat gelehrt, dass die Atomgewichte der Körper mit deren specifischer Wärme im umgekehrten Zahlenverhältnisse stehen (thermische Aequivalente), welcher Lehre aber wenig gehuldiget wird, da sie in der Durchführung auf Schwierigkeiten stösst.

---

## Zeichen und Formeln.

28. Um nicht die chemischen Verbindungen immer mit Worten ausschreiben zu müssen, was zu umständlich, nicht klar und übersichtlich wäre, bedient man sich gewisser Zeichen, die man chemische Zeichen nennt, deren mehrere nebeneinander stehend als chemische Formel eine Verbindung ausdrücken.

Die chemischen Zeichen der Elemente wurden oben angegeben. Mit dem Zeichen, ohne weitern Zusatz, wird stets ein Aequivalent ausgedrückt; wird aber davor, oder als Stellenzeiger (Index) rechts und unten eine Zahl gesetzt, so bedeutet diess, dass so viele Aequivalente genommen werden sollen, als die Zahl Einheiten enthält. Zum Beispiele bedeutet As ein Aequivalent Arsen, N ein Aequivalent Stickstoff; 2 H zwei Aequivalente Wasserstoff, was auch $H_2$ geschrieben werden kann, wie letzteres geschieht, wenn sich mehrere Aequivalente eines Elementes in einer Verbindung befinden, deren andere Bestandtheile nicht dieselbe Menge von Aequivalenten enthalten.

Wasser besteht aus gleichen Aequivalenten Wasserstoff und Sauerstoff, daher seine chemische Formel HO. Kohlensäure enthält auf 1 Aeq. Kohlenstoff 2 Aeq. Sauerstoff, hat daher die Formel $CO_2$. Die Formel des Eisenoxydes ist $Fe_2O_3$, da es aus 2 Aeq. Eisen und 3 Aeq. Sauerstoff besteht. Zwei Aeq. Wasser werden 2 HO, drei Aeq. Eisenoxyd 3 $Fe_2O_3$, sechs Aeq. Kohlensäure 6 $CO_2$ bezeichnet, womit natürlich gesagt ist, dass die vor der Verbindung stehende Zahl für jeden einzelnen Bestandtheil derselben gilt. Diess von den Verbindungen erster Ordnung.

29. Die Formel für eine Verbindung zweiter Ordnung wird so zusammengestellt, dass der elektropositive Bestandtheil derselben links, der elektronegative rechts zu stehen kommt (was auch für die Verbindungen erster und dritter Ordnung Gültigkeit hat), zwischen beide Faktoren wird ein Punkt oder Beistrich gesetzt.

Schwefelsaures Kaliumoxyd wird geschrieben $KaO \cdot SO_3$, weil Kaliumoxyd der electropositive, Schwefelsäure der electronegative Bestandtheil ist; ebenso salpetersaures Natriumoxyd $NaO \cdot NO_5$, kohlensaures Calciumoxyd $CaO \cdot CO_2$, chromsaures Kaliumoxyd $KaO \cdot CrO_3$, u. dgl.

Enthält eine Verbindung Krystallisationswasser, von dem unten die Rede sein wird, so wird diess mit aq. oder Aq. bezeichnet und mit der Formel durch das Zeichen + verbunden; so z. B. enthält das krystallisirte kohlensaure Natriumoxyd zehn Aeq. Krystallwasser, demnach seine chemische Formel $NaO \cdot CO_2 + 10$ aq.

Sind in Verbindungen zweiter Ordnung mehrere Aeq. des einen oder des andern Bestandtheiles enthalten, so setzt man der Formel des fraglichen Bestandtheiles die betreffende Zahl vor, deren Gültigkeit sich aber

nur bis zum nächsten Unterscheidungszeichen erstreckt. So z. B. hat das basisch-phosphorsaure Calciumoxyd die Formel $3CaO \cdot PO_5$, da es auf 3 Aeq. Calciumoxyd 1 Aeq. Phosphorsäure enthält; saures chromsaures Kaliumoxyd wird $KaO \cdot 2CrO_3$ bezeichnet, u. s. f.

Soll eine Verbindung zweiter Ordnung mehrmals genommen werden, so ist sie in eine Klammer einzuschliessen und ihr die Zahl entweder vor-, oder als Stellenzeiger beizusetzen; z. B. bedeutet $2(3CaO \cdot PO_5)$ oder $(3CaO \cdot PO_5)_2$ zwei Aeq. basisch-phosphorsaures Calciumoxyd.

Die Bezeichnung der Verbindungen dritter Ordnung geschieht, indem 30. man deren nähere Bestandtheile durch das Zeichen + verbindet; so wird der Alaun zum Beispiele $KaO \cdot SO_3 + Al_2O_3 \cdot 3SO_3$, im krystallisirten Zustande $KaO \cdot SO_3 + Al_2O_3 \cdot 3SO_3 + 24$ aq. bezeichnet; die sogenannte weisse Magnesia mit $4(MgO \cdot CO_2) + MgO \cdot HO + 4$ aq., was bedeutet, dass sie aus 4 Aeq. kohlensaurem Magnesiumoxyde, 1 Aeq. Magnesiumoxydhydrat und 4 Aeq. Wasser bestehet.

Wir haben noch der empirischen und rationellen Formeln 31. zu gedenken. Unter den erstern verstehet man solche, die das Resultat des chemischen Experimentes sind. Unterzieht man selbe der wissenschaftlichen Betrachtung, so ergibt sich hieraus die wahre Zusammensetzung des Körpers, indem man die Bestandtheile gruppiret. Die Formeln nun, welche durch wissenschaftliche Betrachtung aus den empirischen hervorgegangen sind, nennt man rationelle. So z. B. ist $NaCO_3$ die empirische, $NaO \cdot CO_2$ die rationelle Formel des kohlensauren Natrons; die erstere ist unmittelbar aus dem Versuche hervorgegangen, die letztere beurkundet die wahre Constitution des besagten Körpers.

---

## Nomenclatur.

Sauerstoffverbindungen. Die Verbindung eines Körpers mit 32. Sauerstoff heisst im weitesten Sinne Oxyd. Man unterscheidet basische, sauere, unbestimmte und indifferente Oxyde.

Sauere Oxyde, Sauerstoffsäuren genannt, sind elektronegativ und äussern grosses Bestreben sich zu vereinigen mit den basischen Oxyden, Sauerstoffbasen genannt, welche sich elektropositiv verhalten.

Die unbestimmten Oxyde verhalten sich einmal als Basen und verbinden sich mit Säuren, ein ander Mal umgekehrt.

Indifferente Oxyde vereinen sich weder mit Säuren, noch mit Basen; sollen sie zu Säuren werden müssen sie Sauerstoff aufnehmen, sollen sie zu Basen werden, solchen abgeben.

Bildet ein Körper mit Sauerstoff mehrere saure Oxyde, so werden 33. selbe entweder mit griechischen Zahlwörtern, oder mit Unter, Ueber u. s. w., welche Worte dem Hauptworte vorgesetzt werden, bezeichnet. Auch bedient man sich zur Bezeichnung der Sylbe ige für niedrigere Oxydationsstufen u. s. w., wie diess einige Beispiele alsogleich klar machen werden.

Schwefel verbindet sich mit Sauerstoff zu:

Schwefliger oder monothioniger *) Säure . $SO_2$
Unterschwefliger oder dithioniger „ . $S_2O_2$

*) θεῖον, Schwefel.

Schwefelsäure oder Monothionsäure . . . $SO_3$
Unterschwefelsäure oder Dithionsäure . . $S_2O_5$
Trithinonsäure . . . . . . . . . . . . $S_3O_5$
Tetrathionsäure . . . . . . . . . . . $S_4O_5$
Pentathionsäure . . . . . . . . . . . $S_5O_5$

Chlor verbindet sich mit Sauerstoff zu:
Unterchloriger Säure . ClO
Chloriger Säure . . . $ClO_3$
Unterchlorsäure . . . $ClO_4$
Chlorsäure . . . . $ClO_5$
Ueberchlorsäure . . . $ClO_7$

Jod bildet mit Sauerstoff:
Unterjodsäure . . . . $JO_4$
Jodsäure . . . . . . $JO_5$
Ueberjodsäure . . . . $JO_7$

Arsen bildet mit Sauerstoff:
Arsenige Säure . . . $AsO_3$ und
Arsensäure . . . . . $AsO_5$.

34. Die basischen Oxyde oder Basen werden unterschieden in Oxyde (im engeren Sinne), welche mehr, und in Oxydule, welche weniger Sauerstoff enthalten; man nennt die Oxyde auch Peroxyde, die Oxydule Protoxyde.

Quecksilber verbindet sich mit Sauerstoff zu:
Quecksilberoxydul oder Quecksilberprotoxyd . $Hg_2O$
Quecksilberoxyd oder Quecksilberperoxyd . HgO.

Eisen mit Sauerstoff zu:
Eisenoxydul . FeO und zu
Eisenoxyd . . $Fe_2O_3$.

Für die unbestimmten Oxyde diene das Aluminiumoxyd, genannt Thonerde, $Al_2O_3$, zum Beispiele, die sich einmal mit Basen, ein andermal mit Säuren verbinden kann.

35. Die indifferenten Oxyde werden, wenn sie mehr Sauerstoff enthalten Hyperoxyde oder Superoxyde, wenn sie weniger enthalten Suboxyde genannt.

Blei bildet mit Sauerstoff zwei indifferente Oxyde, und zwar:
Bleisuboxyd . . . $Pb_2O$
Bleihyperoxyd . . $PbO_2$.

Soll ein Hyperoxyd zur Base werden, muss es Sauerstoff abgeben, soll diess mit einem Suboxyde geschehen, muss diess Sauerstoff aufnehmen.

Anmerkung. Man unterscheidet auch salzartige Oxyde. Diess sind die Verbindungen der Oxydule mit den Oxyden, welche aber füglich den Salzen beizuzählen, da darin das Oyydul die Base, das Oxyd eine sehr schwache Säure repräsentirt.
Hierher z. B. das Manganoxyduloxyd MnO $Mn_2O_3$,
und das Eisenoxyduloxyd . FeO. $Fe_2O_3$.

36. Schwefelverbindungen. Wie die Vorigen zerfallen auch diese in saure, basische und indifferente Körper. Wie in den Vorigen Sauerstoff, so ist hier Schwefel der electronegative Bestandtheil.

Die sauern Verbindungen heissen Sulphosäuren, die basischen Sulphobasen und die indifferenten indifferente Sulphide.

Das speciellere der Nomenclatur ist dem bei den Sauerstoffverbindungen Angeführten analog, was auch von den Verbindungen des Selens und Tellurs gilt.

Was Oxydul bei den Sauerstoffverbindungen hiess, heisst hier Sulphuret, was Oxyd war, ist hier Sulphid.

Kalium bildet mit Schwefel:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Kaliumsulphuret | oder | Einfach - Schwefelkalium | . | $KaS$; |
| Kaliumbisulphuret | „ | Zweifach „ | . | $KaS_2$; |
| Kaliumtersulphuret | „ | Dreifach „ | . | $KaS_3$; |
| Kaliumtetrasulphuret | „ | Vierfach „ | . | $KaS_4$; |
| Kaliumpentasulphuret | „ | Fünffach „ | . | $KaS_5$; |

Antimon mit Schwefel zu:

Antimonsulphuret . . . $SbS_3$ und
Antimonsulphid . . . . $SbS_5$.

So bilden z. B. gleiche Aequivalente Wasserstoff und Schwefel eine Sulphosäure: Die Hydrothionsäure, HS.

Chlorverbindungen. Diese erscheinen nicht als Chlorobasen und Chlorosäuren, so als Haloidsalze, von denen später die Rede sein wird. 37.

Einige Beispiele sollen uns gleich mit deren Nomenclatur bekannt machen.

Quecksilber und Chlor bilden:

Quecksilberchlorür oder Quecksilberprotochlorid $Hg_2Cl$ und
Quecksilberchlorid „ Quecksilberperchlorid . $HgCl$

Kohlenstoff bildet mit Chlor:

Kohlenstoffchlorür . . . $C_2Cl$;
Kohlenstoffchlorid . . . $C\,Cl$;
Kohlenstoffsuperchlorür . $C_2Cl_3$;
Kohlenstoffsuperchlorid . $C\,Cl_2$.

Was von den Chlorverbindungen gesagt wurde, gilt auch von den ihnen analogen Brom-, Jod- und Fluor-, sowie Cyanverbindungen.

Salze sind aus zwei Faktoren bestehende Verbindungen, von denen einer electropositiv, der andere electronegativ ist. Diese Faktoren können entweder einfache oder zusammengesetzte Körper sein. 38.

Die Salze, worunter man früher nur dem Kochsalze ähnliche, später aus einer Säure und einer Base bestehende Verbindungen verstand, zerfallen in Amphidsalze und Haloïdsalze.

Amphidsalze sind aus Säure und Base bestehende Körper, wo sowohl erstere, als letztere aus einem electropositiven Radical und dem electronegativen Amphigen besteht, letzteres demnach den negativ electrischen Bestandtheil von Säure und Base ausmachen muss, wenn von einem Amphidsalze die Rede sein soll.

Amphigene *) fassen Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur in sich, und haben ihren Namen daher erhalten, weil sie sowohl die Base als die Säure bilden.

Die Amphidsalze zerfallen in Sauerstoffsalze, Schwefel- oder Sulphosalze, Selen- und Tellursalze. 39.

Wegen ihrer Nichtwichtigkeit übergehen wir die Selen- und Tellursalze, wenden aber den Sulpho- und vorzüglich den Sauerstoffsalzen unsere Aufmerksamkeit zu.

Die Sauerstoffsalze zerfallen entweder nach den Basen, oder den Säuren, in Kalisalze, Natronsalze, u. s. w., in schwefelsaure, salpetersaure, u. s. f.

Ferner unterscheidet man neutrale, basische und saure Salze. Ein neutrales ist jenes, in dem sich der Sauerstoff der Base zu dem der Säure verhält, wie die Zahl der Sauerstoffäquivalente der Base zu der der Säure.

---

*) Von ἄμφω, beide, und γέννάω, ich erzeuge.

In den neutralen kohlensauren Salzen verhält sich der Sauerstoff der Base zu dem der Säure, wie 1 : 2; in den neutralen schwefelsauren, selensauren, chromsauren, mangansauren, u. s. f., wie 1 : 3; in den neutralen salpetersauren, phosphorsauren, u. s. w., wie 1 : 5.

Beispiele neutraler Salze:

$KaO. CO_2$, neutrales kohlensaures Kali; $NaO. SO_3$ neutrales schwefelsaures Natron; $CuO. NO_5$, neutrales salpetersaures Kupferoxyd.

Würde sich aber in einem kohlensauren Salze der Sauerstoff der Base zu dem der Säure, wie 1 : 4, in einem schwefelsauren, wie 1 : 6 verhalten, so würde von einer Neutralität gar keine Rede sein können, ein solches Salz ist dann ein saures Salz, z. B. $NaO. 2CO_2. HO$, saures kohlensaures Natron, $KaO. 2Cr.O_3$, saures chromsaures Kali. Würde dagegen das Verhältniss des Basen- zum Säure-Sauerstoff in einem chromsauren Salze z. B. wie 2 : 3, in einem salpetersauren, wie 3 : 5 sein, so hätte man es mit basischen Salzen zu thun; z. B. $2PbO. CrO_3$, basisch chromsaures Bleioxyd, $BiO_3. NO_5$, basisch salpetersaures Wismuthoxyd.

Dass die Reaction auf Pflanzenfarben nicht zum Eintheilungsgrunde für die Salze in neutrale, basische und saure dienen könne, geht schon einfach daraus hervor, dass Boraxsäurehydrat alkalisch, saures kohlensaures Natron ebenso reagirt, während beide sauer reagiren sollten.

Anmerkung. Färbt eine Substanz das Curcumapapier (Charta exploratoria flava) braun und das geröthete Lackmuspapier (Ch. expl. rubra) blau, so sagt man: sie reagire alkalisch; färbt sich ingegen das blaue Lackmuspapier (Ch. expl. coerulea) roth, so reagirt sie sauer.

40. Doppelsalze bestehen aus zwei einfachen Salzen, z. B. der Alaun, $KaO. SO_3 + Al_2O_3. 3SO_3$; das Chlorgoldnatrium, $NaCl + AuCl_3$. Trippelsalze, die aus drei einfachen Salzen bestehen, kennt man wenige, und diese wenigen nicht genau, z. B. Boraxweinstein.

Von den Hydraten unter „Wasser.“

Von den Sulphosalzen, die aus einer Sulphobase und einer Sulphosäure bestehen, gilt ganz das von den Sauerstoffsalzen Gesagte.

Das Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium $KaS. HS$, und das Schlippe'sche Salz $3NaS. SbS_5 + 18aq$. sind Beispiele von Schwefelsalzen.

41. Anhangsweise wollen wir noch der Binartheorie der Salze und der ein- und mehrbasischen Säuren Erwähnung thun.

Eine einbasische Säure ist jene, die auf 1 Aeq. gerade 1 Aeq. Base fordert, um ein neutrales Salz zu bilden; so z. B. sind die Schwefelsäure, die Salpetersäure, die Meta-Phosphorsäure, einbasische Säuren.

Zweibasische Säuren sind solche, die auf 1 Aeq., 2 Aeq. Base fordern, und dreibasische Säuren solche, die auf 1 Aeq., 3 Aeq. Base gebrauchen, um damit neutrale Salze zu bilden. Die Pyrophosphorsäure ist ein Beispiel von zweibasischen, die gemeine Phosphorsäure ein Beispiel von dreibasischen Säuren.

Binartheorie der Salze. Dieser zufolge sind alle Salze Verbindungen von Basylen, d. i. basischen Radicalen, mit Halylen, d. i. Salzradikalen.

In den Haloidsalzen wäre also das Metall das Basyl, das Halogen das Halyl. In den Amphidsalzen ist das Metall das Basyl, das Halyl aber hier ein zusammengesetzter Körper. So z. B. wird nach dieser Theorie das salpetersaure Natron, $NaO. NO_5$, als Nitrannatrium $Na. NO_6$, das schwefelsaure Bleioxyd, $PbO. SO_3$, als Sulphanblei $Pb. SO_4$, das Schwefelsäurehydrat, $HO. SO_3$, als Sulphanwasserstoff $H. SO_4$ betrachtet. Man macht von dieser Ansicht äusserst wenig Gebrauch.

## Allotropie.

Die Fähigkeit der Körper bei Beibehaltung der chemischen Constitution in verschiedenen Zuständen erscheinen zu können, heisst Allotropie, die Modificationen eines solchen Körpers allotropische Modificationen. Sauerstoff, Phosphor, Kohlenstoff, Schwefel, u. s. f., liefern uns intressante Belege, wie diess in der speziellen Chemie gezeigt werden soll. 42.

Von der Isomerie, Metamerie, Polymerie und Homologie im organischen Theile dieses Werkchens.

Anmerkung. Die Lehre von den chemischen Operationen, den dazu gehörigen Apparaten, dann die Erörterung der chemischen Analyse gehört in die analytische Chemie und pharmaceutische Technik, kann nicht aus dem Buche allein studirt, sondern muss im chemischen Laboratorium unter Anleitung des Lehrers durch eigenes Handanlegen erlernet werden Die besten hierzu zu benutzenden Werke sind:

Fresenius, Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse. 9. Aufl. Braunschweig. 1856 Vieweg.

— — Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse. 3. Aufl. Braunschweig. 1853. Vieweg.

Mohr, Lehrbuch der pharmaceutischen Technik 2. Aufl. 1853. Ibidem.

— — Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrirmethode. 2 Abtheilungen. Ibidem.

---

## Eintheilung der Elemente.

Die Elemente zerfallen in Nichtmetalle, die man auch Metalloïde*) oder Ametalle nennt, und in Metalle. Diese Eintheilung gründet sich hauptsächlich auf das Verhalten der Elemente zur Wärme und Electrizität. 43.

Die Nichtmetalle, heisst es, sind schlechte, die Metalle gute Leiter der Wärme und Electrizität. Hiervon gibt es viele Ausnahmen, wie wir später sehen werden, so dass es sehr zweifelhaft ist, ob man gewisse Elemente den Nichtmetallen oder den Metallen beizählen solle. Man hat auch den Metallglanz als für die Metalle charakteristisch angenommen; allein es gibt auch Nichtmetalle, die vollkommnen Metallglanz besitzen.

Ferner sagte man: Metalle bilden mit Sauerstoff keine, oder wenigstens sehr schwache, Säuren, Nichtmetalle dagegen Säuren. Auch bei Ausführung dieses Princips stösst man auf manche Widersprüche.

Es ist daher am besten sich an die chemischen Charaktere bei der Eintheilung zu halten und demnach die folgenden Stoffe zu den Nichtmetallen zu zählen.

1. Gruppe. Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur;
2. Gruppe. Chlor, Brom, Jod, Fluor;
3. Gruppe. Stickstoff, Phosphor, Arsen;
4. Gruppe. Bor, Kiesel, Kohlenstoff;
5. Gruppe. Wasserstoff.

---

*) Vom μετάλλον, Metall, und εἶδος, Aehnlichkeit.

# II. SPECIELLER THEIL.

## Metalloïde.

### 1. Sauerstoff.

O = 8.

44. Synonymia: Oxygenium, Lebensluft, Feuerluft, dephlogistisirte Luft, Oxygen (von *οξύς*, sauer, und *γεννάω*, ich erzeuge).

Geschichte. Der Sauerstoff wurde im Jahre 1774 von Priestley, einige Zeit darauf von Scheele entdeckt, ohne dass letzterer von der Entdeckung Priestleys wusste. Priestley nannte den Sauerstoff dephlogistisirte Luft, Scheele nannte ihn Feuerluft, Condorcet hiess ihn Lebensluft, und Lavoisier, der ihn genau untersuchte, Oxygéne, d. i. Säure erzeugenden Stoff.

Vorkommen. Er findet sich in allen drei Reihen der Natur, aber niemals rein, sondern immer entweder im Gemenge mit andern Körpern, wie z. B. in der Luft, oder in Verbindung, wie im Wasser. Er kommt in mineralischen und organischen Stoffen mit weniger Ausnahme vor und bildet einen für das Gesammtleben unentbehrlichen Körper; er ist der Aufbauer und Zerstörer der Organismen. — Mit seiner Entdeckung beginnt eine neue, fruchtbare Periode der Chemie, die auch den andern Wissenschaften Heil und Fortschritt sicherte.

45. Eigenschaften. Im reinen Zustande ist der Sauerstoff ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas, von 1,1056 specif. Gewichte, ist permanent, d. h. lässt sich weder durch Druck, noch durch Kälte zu einer Flüssigkeit verdichten; durch starke und schnelle Compression wird er leuchtend; reines Wasser absorbirt bei gewöhnlicher Temperatur 4,6 Volumprocente dieses Gases; er unterhält das Verbrennen und Athmen im hohen Grade. Lässt man Thieren Sauerstoff einathmen, so wird der Lebensprocess beschleunigt und sie sterben bald; man findet dann besonders die Respirations- und Circulationsorgane afficirt. Venenblut mit diesem Gase in Berührung gebracht, färbt sich gleich hellroth. Das Verbrennen der Körper erfolgt im Sauerstoffgase sehr rasch und glanzvoll, so z. B. beginnt ein glimmender Holzspahn, hineingetaucht, also gleich lebhaft zu brennen, Phosphor besonders, dann Schwefel, Kohle, u. s. f. verbrennen darin mit grossem Glanze, eine stählerne Uhrfeder sogar unter Funkensprühen.

46. Darstellung. Sauerstoffgas kann auf mannigfaltige Weise bereitet werden; wir wollen hier nur die wichtigern Methoden der Darstellung beschreiben.

a. Aus Quecksilberoxyd. Dieses, in der Pharmacie Mercurius praecipitatus ruber genannte, Präparat wird in eine Retorte (über der Berzeliumslampe) erhitzt, deren Gasleitungsrohr in einen pneumatischen Apparat führt, der einen mit Wasser gefüllten, zum Ansammeln des Gases dienenden Glascylinder enthält. In eben dem Maasse als Gas in den Cylinder tritt, wird das Wasser verdrängt, so dass endlich der ganze Cylinder mit Gas gefüllt ist.

Quecksilberoxyd zerfällt beim Erhitzen in seine Bestandtheile, die beide gasförmig entweichen. Das Quecksilber verdichtet sich aber und sammelt sich in dem unterhalb des Gascylinders in der pneumatischen

Wanne enthaltenen Porzellanschälchen an. Die Zersetzung geschieht nach folgender Gleichung: HgO = Hg + O.

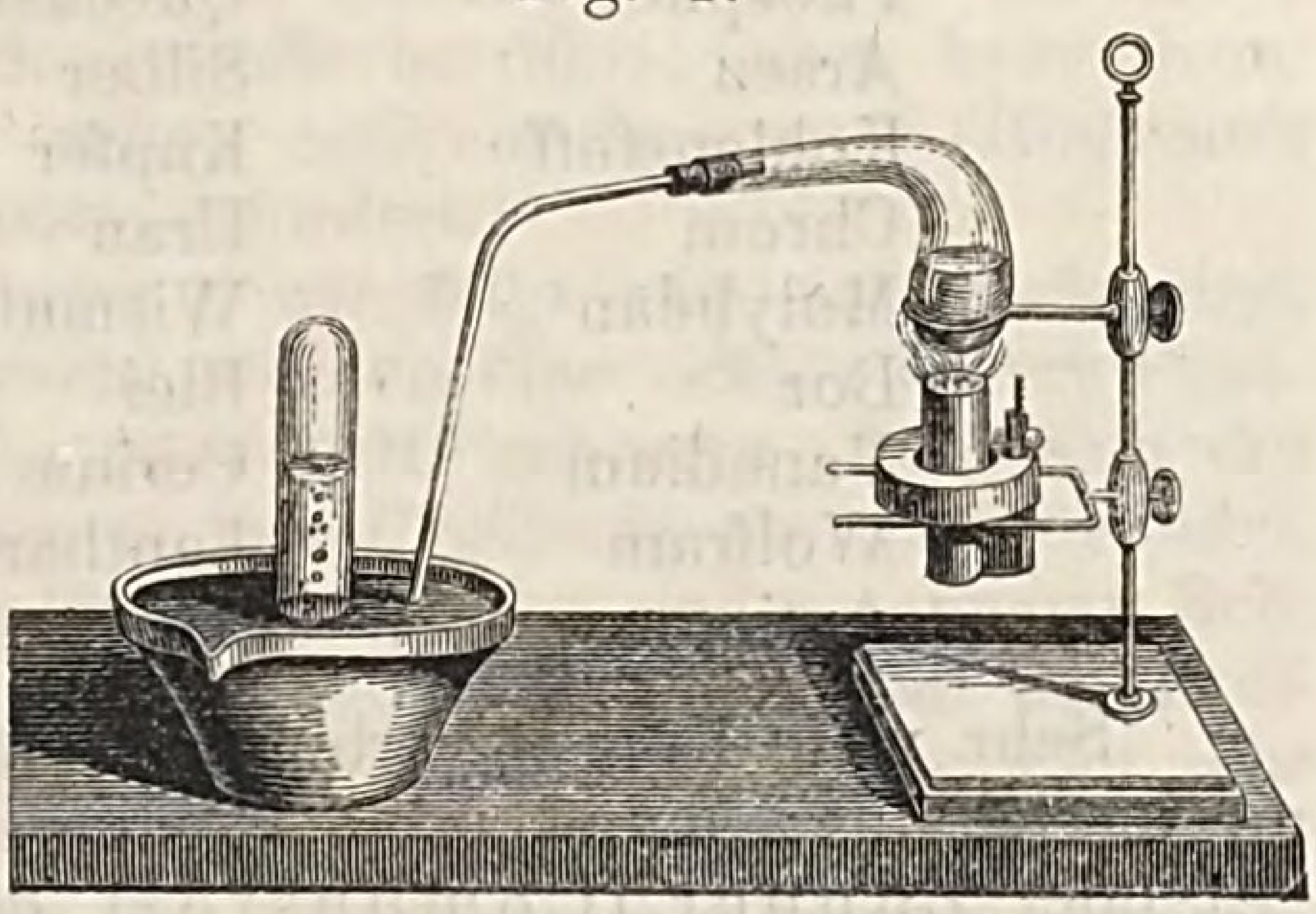
Quecksilberoxyd. Quecksilber. Sauerstoff.

b. Aus chlorsaurem Kali. Die Darstellung aus dieser Verbindung geschieht am häufigsten; nur ist zu bemerken, dass zur vollständigen Zersetzung derselben eine bedeutende Hitze erfordert wird. Diesem Uebelstande abhelfen lehrte uns die Erfahrung: wenn man dem chlorsauren Kali etwas Kupferoxyd oder Mangansuperoxyd (Braunstein) im gepulverten Zustande zusetzt, so erfolgt die Zersetzung sehr rasch. Das besprochene Salz wird hierbei in Chlorkalium und Sauerstoff zersetzt; denn

$$KaO \cdot ClO_5 = Ka\,Cl + O_6.$$

chlorsaures Kali Chlorkalium Sauerstoff.

Fig. 1.



Die Erhitzung wird in dem Fig. 1 dargestellten Apparate vorgenommen.

c. Aus Braunstein. Dieser ist eine Verbindung von 1 Aeq. Mangan mit 2 Aeq. Sauerstoff, und zerfällt in einer eisernen Flasche geglüht, fn Manganoxyduloxyd und Sauerstoffgas, welches entweicht und in der pneumatischen Wanne aufgefangen wird. Der Vorgang hierbei ist folgender:

$$3MnO_2 = MnO \cdot Mn_2O_3 + O_2$$

Manganhyperoxyd Manganoxyduloxyd Sauerstoff.

Wird Braunstein mit Schwefelsäure erhitzt, so bekommt man schwe- 47.
felsaures Manganoxydul und Sauerstoff: denn:

$$MnO_2 + SO_3 = MnO \cdot SO_3 + O.$$

Manganhyperoxyd Schwefelsäure schwefels. Manganoxydul Sauerstoff.

Saures chromsaures Kali gibt mit Schwefelsäure behandelt schwefelsaures Chromoxyd-Kali und Sauerstoff; denn

$$KaO\,.\,2CrO_3 + 4SO_3 = (KaO \cdot SO_3 + Cr_2O_3 \cdot 3SO_3) + O.$$

saures chroms. Kali Schwefelsäure schwefels. Chromoxyd-Kali Sauerstoff.

Durch Erhitzen des Salpeters, der dabei in salpetrigsaures Kali und Sauerstoff zerfällt ($KaO \cdot NO_5 = KaO \cdot NO_3 + O_2$), des Bleihyperoxydes durch galvanische Zerlegung des Wassers, durch Behandlung frischer Pflanzentheile mit Wasser bei Sonnenlicht, u. s. w. erhält man diesen Körper.

Anwendung. Zu Wiederbelebungsversuchen insbesondere bei Solchen, die in irrespirablen Gasarten erstickt sind.

Einige weitere Betrachtungen. Sauerstoff ist derjenige Körper, 48.
der sich bei Zersetzungen durch die strömende Elektricität stets und unter jeder Bedingung am positiven Pole ausscheidet; ihm gerade entgegengesetzt verhält sich das stets am negativen Pole erscheinende Kalium; es ist demnach der Sauerstoff negativ, das Kalium positiv elektrisch, da, wie aus der Physik bekannt, sich ungleichnamige Elektrizitäten anziehen, gleichnamige abstossen.

Kalium und Sauerstoff haben zu einander die grösste Verwandtschaft, ihre Verbindung, das Kali, widersteht den meisten Trennungsmitteln.

Zwischen beiden Körpern, die die Pole einer Reihe bilden, liegen die übrigen einfachen Körper hinsichtlich ihres elektrischen Verhaltens; die näher dem Sauerstoffe liegenden verhalten sich negativ, die dem Kalium nähern elektropositiv. Diese ganze Reihe der Körper wird elektroche-

mische Spannungsreihe gennant, ihre Glieder sind die einzelnen Körper.

Die nun folgende Tabelle soll uns die Spannungsreihe bringen.

| | | |
|---|---|---|
| — Sauerstoff | Tantal | Kobalt |
| Fluor | Titan | Nickel |
| Chlor | Kiesel | Eisen |
| Brom | Osmium | Cadmium |
| Jod | Gold | Zink |
| Schwefel | Iridium | Wasserstoff |
| Selen | Rhodium | Mangan |
| Tellur | Platin | Zirkonium |
| Stickstoff | Palladium | Aluminium |
| Phosphor | Quecksilber | Thorium |
| Arsen | Silber | Beryllium |
| Kohlenstoff | Kupfer | Magnesium |
| Chrom | Uran | Calcium |
| Molybdän | Wismuth | Strontium |
| Bor | Blei | Baryum |
| Vanadium | Cerium | Lithium |
| Wolfram | Lanthan | Natrium |
| Antimon | Yttrium | Kalium + |

49. Sehr viele Körper verbinden sich mit Sauerstoff unter Licht und Wärmeentwicklung; dabei ist der Sauerstoff der Verbrennungsunterhalter oder Zünder (Combustor), der betrreffende Körper der sogenannte brennbare (combustible) Körper (Brennstoff). Es ist daher die Vereinigung beider eine Oxydation des brennbaren Körpers; die Producte der Verbrennung sind Oxyde. Aber nicht allein Sauerstoff, sondern auch Schwefel, Selen, Tellur, Chlor, Brom, Jod, Phosphor und Arsen, u. dgl. unterhalten die Verbrennung.

Demnach ist Verbrennung zu definiren, als die Vereinigung eines brennbaren Körpers mit einem Verbrennungsunterhalter unter Licht- und Wärmeentwicklung. Einige gehen noch weiter und nennen Verbrennung die chemische Vereinigung zweier Körper, wenn auch keine Licht- und Wärmeentwicklung zu bemerken, so z. B. ist hiernach das Rosten des Eisens an der Luft eine Verbrennung. Jedenfalls hat das zuletzt Besprochene viel für sich, da bei einer jeden chemischen Verbindung Wärmeentwickelung, bei sehr vielen Lichtentwicklung beobachtet wird.

Halten wir Affinität mit elektrischer Anziehung für identisch, so lässt sich Verbrennung als die Vereinigung eines elektropositiven Körpers mit einem elektronegativen beschreiben. Wir nannten aber auch die chemische Verbindung eine Vereinigung entgegengesetzt elektrischer Körper, woraus hervorgehen würde, dass chemische Verbindung und Verbrennung identisch.

Pyrophore oder Selbstzünder sind solche Körper, die, an die Luft gebracht, sich alsogleich entzünden und verbrennen. Als Beispiele das selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas und das feinzertheilte metallische Eisen.

Von der Flamme und dem Löthrohre unter Kohlenstoff.

Anmerkung. Durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Baryumhyperoxyd erhielt Houzeau eine Modification des Sauerstoffs, die von Ozon zu unterscheiden, welche er Sauerstoff in statu mascenti nennt Dieser Körper hat giftige Eigenschaften, erregt beim Einathmen Brechen, ist farblos, von sehr starkem Geruche, oxydirt Silber, entfärbt Lackmus, verwandelt Ammoniak sogleich in Wasser und salpetersaures Salz, scheidet aus Jodkalium sogleich Jod, aus Salzsäure Chlor aus, verwandelt Oxyde in Hyperoxyde, und

geht bei 75° in den gewöhnlichen Sauerstoff über. Besser wäre es diesen Körper activen Sauerstoff zu nennen.

Ozon. Bei der Zerlegung des Wassers durch den elektrischen Strom, zur Zeit der Thätigkeit grosser Elektrisirmaschinen, beim Liegen des Phosphors in feuchter Luft, macht sich ein eigenthümlicher Geruch geltend, der von einem Stoffe herrührt, den Schönbein 1840 zuerst beobachtet, später beschrieben, und Ozon (von ὄζω, ich rieche,) genannt hat. Es wird dieser Geruch nur in dem am positiven Pole sich ausscheidenden Sauerstoffgase bemerkt, wenn man Wasser, das mit etwas Schwefelsäure versetzt, galvanisch zerlegt. Es wurde das Ozon bis auf die neueste Zeit für activen Sauerstoff gehalten, bis endlich Baumert bewies, dass es ein Wasserstoffsuperoxyd, nämlich $HO_3$, seie. Lässt man durch trockenes Sauerstoffgas elektrische Funken schlagen, so entsteht allerdings ein ozonähnlicher Geruch, der vom activen Sauerstoffe herrührt, aber kein Ozon. Zur Entstehung dieses Körpers wird neben activem Sauerstoff (Houzeau's Sauerstoff in statu nascenti) stets Wasser erfordert. 50.

Am besten lässt sich Ozon erzeugen, wie folgt. In eine geräumige, athmosphärische Luft enthaltende, Flasche werden eine oder mehrere Phosphorstangen und so viel Wasser von 25—30°C gebracht, dass sich der Phosphor zum Theile im Wasser, zum andern Theile in der Luft befindet. Es steigt eine weisse Rauchsäule vom Phosphor empor und es erzeugt sich, besonders wenn man die Berührung des Phosphors mit der Luft durch einiges Schütteln der Flasche zu bewerkstelligen sucht, in kurzer Zeit sehr viel Ozon.

Die Eigenschaften dieses merkwürdigen Körpers sind kurz zusammengefasst folgende: Er scheidet aus Jodkalium alsogleich Jod aus, verwandelt das gelbe Blutlaugensalz (Ferrocyankalium) in das rothe (Ferridcyankalium), färbt die Guajactinctur blau, bleicht sehr viele Pflanzenfarben, zerstört Gerüche, verbindet sich rasch mit allen leicht oxydirbaren Körpern, d. h. oxydirt sie und scheidet Wasser ab, polarisirt Gold und Platin negativ, verhält sich überhaupt in seinen Wirkungen sehr ähnlich dem Chlor.

Eingeathmet verursacht er Catarrh der Luftwege. Das Ozon verwandelt ferner Oxyde in Hyperoxyde, Phosphor in Phosphorsäure, Jod in Jodsäure, Stickstoff und dessen Oxydationsstufen in Salpetersäure, schweflige Säure in Schwefelsäure.

Wenn man eine etwas Terpentinöl enthaltende Flasche dem Sonnenlichte aussetzt, dann und wann schüttelt, öfter durch Oeffnen derselben die Luft erneuert, so bildet sich activer Sauerstoff, der theils frei, theils von Terpentinöle absorbirt ist.

Es wurde behauptet, dass eine übermässige Menge Ozon in der Luft den catarrhalischen Krankheitsgenius bedinge, was aber noch sehr dahin zu stellen ist, da uns die im Jahre 1852 gemachten Beobachtungen des Vereins für wissenschaftliche Heilkunde in Königsberg eines solchen nicht belehren.

Zur Bestimmung des Ozongehaltes der Luft *) dienen die sogenannten Ozonometer. Es sind diess weisse, ungeleimte, durch Jodkaliumkleister gezogene Papierstreifen, die, vorausgesetzt, dass sie in reiner Luft, also entfernt von Häusern, Dunghaufen, u. s. w., sich befinden, durch das Ozon gebläuet werden, indem selbes das Jod aus dem Jodkalium frei macht,

*) Geringe Mengen Ozon finden sich stets in der Luft, da die Bedingnisse zur Entstehung desselben immer gegeben sind.

welches letztere mit Stärkemehl die bekannte blaue Verbindung eingeht. Je intensiver, diese Papierstreifen blau gefärbt werden, desto mehr Ozon enthält die Luft.

51. Das unter dem Namen Sauerstoffwasser, Aqua oxygenata, nicht zu verwechseln mit dem Wasserstoffhyperoxyde, so wie mit der wässerigen Lösung des Stickstoffoxyduls, einige Zeit als leichtes Excitans gegen Magenkrampf, Amenorrhöe, u. s. w. gebrauchte Mittel ist obsolet.

Es wurde durch Einleiten von Sauerstoffgas in Wasser unter erhöhtem Drucke dargestellt.

---

## 2. Wasserstoff.

H = 1.

52. Syn. Hydrogenium, Wasser erzeugender Stoff, Hydrogen (von ὕδωρ, Wasser, und γεννάω, ich erzeuge).

Geschichte. Das Wasserstoffgas wurde schon im 16. Jahrhunderte von Theophrastus Paracelsus erhalten, lange Zeit mit andern brennbaren Gasen verwechselt, von Cavendish im Jahre 1766 zuerst genau beschrieben, dann von Lavoisier auf andere Weise dargestellt und genau untersucht.

Vorkommen. In allen Reichen der Natur, namentlich in grosser Menge im Wasser und den organischen Substanzen, deren keine einzige wasserstofflos ist; aber nirgends im freien Zustande. Von einigen Schwämmen wird dieser Körper bei Tag und Nacht ausgehaucht.

53. Eigenschaften. Das Wasserstoffgas ist ein permanentes, farb-, geruch- und geschmackloses Gas, von 0,069 specif. Gewichte, $14^1/_2$mal leichter als die athmosphärische Luft, unterhält das Athmen und Verbrennen nicht, ist aber selbst brennbar, indem es an der Luft oder im Sauerstoffgase unter Entwicklung einer sehr hohen Temperatur mit einer blassen, wenig leuchtenden, Flamme zu Wasser verbrennt. Seines geringen specifischen Gewichtes wegen wird es zum Füllen von Luftballonen verwendet. Lässt man durch ein Gemenge von atmosphärischer Luft und Wasserstoffgas, oder besser durch ein Gemenge von 2 Volum Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff (Knallgas) den elektrischen Funken schlagen, so verbinden sich beide Körper unter Explosion zu Wasser. Ebenso verbrennen mit diesem Gase gefüllte Seifenblasen, wenn sie mit einem Kerzenlichte angezündet werden. Zündet man das aus einer feinen Spitze strömende Wasserstoffgas an und hält über die Flamme einen Glascylinder, so entsteht eine Reihe von Verpuffungen, besonders wenn man durch Herauf- und Hinabbewegen des Cylinders darin die Luft erneuert. Diese Erscheinung nennt man chemische Harmonika. Giftig wirkt Wasserstoff auf den thierischen Organismus durchaus nicht ein, es bringt rein eingeathmet den Tod nur desshalb hervor, weil es, als kein Material dem Respirationsprocesse liefernd, selben nothwendig aufheben muss. Scheele athmete es zwanzigmal hintereinander ohne Schaden ein (wahrscheinlich mit sehr viel Luft gemengt).

Ueber viele glühende Metalloxyde geleitet, reducirt der Wasserstoff dieselben, d. h. er verbindet sich mit deren Sauerstoff zu Wasser, welches entweicht, und es bleibt das Metall zurück.

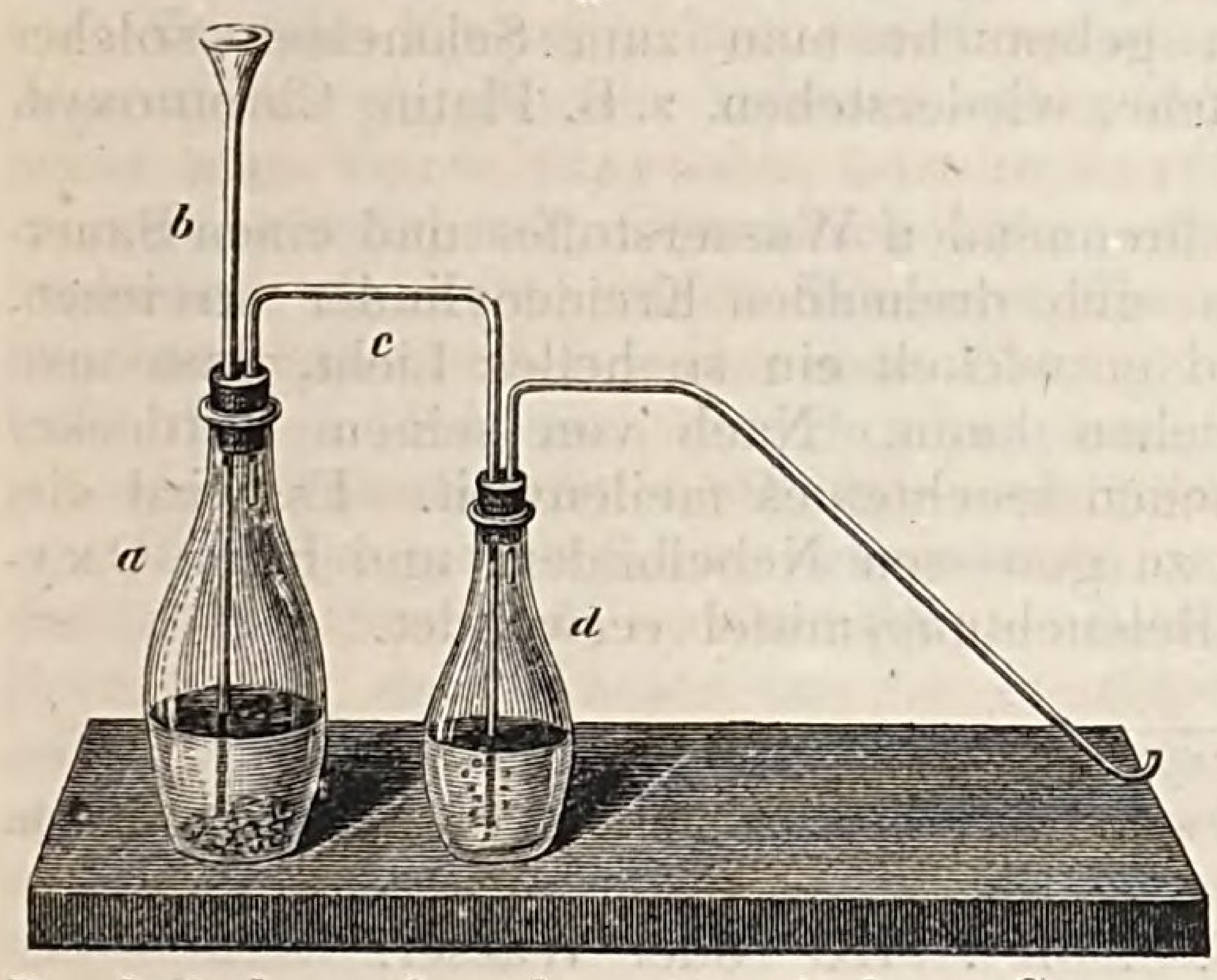
Nach Osann ist das durch Elektrolyse aus mit Kalilauge versetztem Wasser abgeschiedene Wasserstoffgas activ; es wirkt kräftig reducirend, indem es z. B. aus einer schwefelsauren Silberoxydlösung Silber, aus einem

Gemenge der Lösungen von rothem Blutlaugensalze und Eisenchlorid Berlinerblau (Ferrocyaneisen) abscheidet. Es heisst dieser neue Körper, der eine allotropische Modification des Wasserstoffgases darstellt und dem activen Sauerstoffe an die Seite zu stellen ist, nach Osann Ozonwasserstoff.

54. Darstellung. Wenn man unter eine mit Wasser gefüllte Glasglocke vorsichtig Natrium oder Kalium bringt, so wird ein Theil des Wassers zersetzt, indem sich das Metall mit dessen Sauerstoff verbindet; Wasserstoff wird hierbei frei, er verdrängt Wasser aus der Glocke und nimmt kraft seines geringen spezifischen Gewichtes den höchsten Raum ein. Auf diese Weise erhält man ganz reines Wasserstoffgas. Der Vorgang ist folgender:

$$\underset{\text{Natrium}}{Na} + \underset{\text{Wasser}}{HO} = \underset{\text{Natriumoxyd}}{NaO} + \underset{\text{Wasserstoff.}}{H.}$$

Fig. 2.




Eine andere, weniger theuere, Methode der Darstellung ist die, dass man in einer Flasche a, Fig. 2, Stückchen reinen Zinkes mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure zusammenbringt. Ein durchbohrter Kork, durch den die Trichterröhre b, die unter die Flüssigkeitsoberfläche taucht und zum Einfüllen der Säure dient, und die Gasleitungsröhre c, die das entwickelte Gas in die mit etwas Wasser gefüllte Gaswaschflasche d führt, gehen, verschliesst a. Da bei der oft sehr stürmischen Gasentwicklung mit dem Gase Flüssigkeitstheilchen mitgerissen werden und dem aus gewöhnlichem Zink entwickelten Wasserstoffe noch stinkende gasförmige Stoffe anhaften, so ist das Waschen des Gases in der Flasche d von Wichtigkeit.

Das abgewaschene Gas wird dann durch die aus der Flasche führende Röhre in den pneumatischen Apparat geleitet.

Bringt man Zink mit Schwefelsäure, ein andermal mit Salzsäure zusammen, so ergeben sich folgende Vorgänge:

$$\underset{\text{Zink}}{Zn} + \underset{\text{Wasser}}{HO} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{SO_3} = \underset{\text{Schwefelsaures Zinkoxyd}}{ZnO \cdot SO_3} + \underset{\text{Wasserstoff.}}{H.}$$

$$\underset{\text{Zink}}{Zn} + \underset{\text{Salzsäure}}{HCl} = \underset{\text{Zinkchlorid}}{ZnCl} + \underset{\text{Wasserstoff.}}{H.}$$

Zur Darstellung von chemisch reinem Wasserstoffgase werden chemisch reine Ingredienzien erfordert.

Will man trockenes Wasserstoffgas haben, was von allen andern Gasen ebenfalls gilt, so ist es nöthig selbes nach dem Waschen durch einige, trockene Chlorcalciumstücke enthaltende U förmige Röhren zu leiten und das Gas über trocknem Quecksilber aufzufangen.

Dem aus Zink entwickelten Gase haften immer stinkende Kohlenwasserstoffe (da Zink gewöhnlich kohlehaltig ist), u. dgl. an, von denen es befreit werden muss, was dadurch geschieht, dass man es durch eine Kalilauge enthaltende Flasche, dann durch U förmige Röhren leitet, von denen eine mit Aetzsublimatlösung, die andere mit Schwefelsäure getränkte Bims-

steinstückchen, die letzte Chlorcalciumstücke enthält. Durch letztere wird das Gas getrocknet, durch die drei erstern die Unreinigkeiten zersetzt und zurückgehalten.

55. Leitet man Wasserdämpfe durch einen Eisendraht enthaltenden glühenden Flintenlauf, so verbindet sich das Eisen mit dem Sauerstoffe zu Eisenoxyduloxyd, und Wasserstoff wird frei, den man im pneumatischen Apparate ansammeln kann. Der Vorgang hiebei ist folgender:

$$3\,Fe + 4\,HO = FeO.\,Fe_2O_3 + H_4.$$

Eisen Wasser Eisenoxyduloxyd Wasserstoff.

Anwendung. Arzneilich früher gegen Lungenschwindsucht (von Beddoes), Diabetes, Lähmungen und Rheumatismen, aber ohne Erfolg. Ferner bei der bekannten Döbereiner'schen Zündmaschine; mit Vortheil in der Eudiometrie, dann zur Reduction der Metalloxyde. — Das Knallgasgebläse (Oxyhydrogengebläse), das dadurch hergestellt wird, dass man Wasserstoffgas in einem Sauerstoffgasstrome verbrennen lässt, wobei sich die grösste Hitze entwickelt, gebraucht man zum Schmelzen solcher Körper, die sogar dem Hochofenfeuer wiederstehen, z. B. Platin, Chromoxyd, Thonerde, Kieselsäure u. dgl.

Lässt man die Flamme des brennenden Wasserstoffes und einen Sauerstoffgasstrom über einen langsam sich drehenden Kreidecylinder streichen, so fängt selber zu glühen an und entwickelt ein so helles Licht, dass man es mit dem Sonnenlichte vergleichen kann. Nach von seinem Entdecker Drummond angestellten Versuchen leuchtet es meilenweit. Es wird dieses Drummmond'sche Licht zu gewissen Nebelbildern und beim Oxyhydrogen-Mikroskope als Beleuchtungsmittel verwendet.

---

56. Wasserstoff und Sauerstoff verbinden sich in drei Verhältnissen, nämlich zu

Wasserstoffoxyd . . . . $HO$ oder Wasser,
Wasserstoffhyperoxyd . . $HO_2$
und zu Ozon . . . . . . . . . $HO_3$.

## Wasserstoffoxyd: HO.

Syn. Wasser, Aqua. Spec. Gewicht bei 4°C = 1.

Geschichte. Bis zu Ende des vorigen Jahrhunderts wurde das Wasser für ein Element gehalten. Lavoisier bewies 1783, dass das Wasser eine Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff sei, nachdem schon früher Pristley, Cavendish und Watt beobachtet hatten, dass Wasserstoff in Sauerstoff zu Wasser verbrenne; allein sie konnten sich den Vorgang hierbei nicht klar machen.

Vorkommen. Diess ist zu bekannt, als dass wir darüber Worte verlieren sollten. Nur sei bemerket, dass ohne Wasser keine Spur organischen Lebens wäre, da es derjenige Körper ist, durch den Bildung der Organismen und Stoffwechsel in denselben vermittelt wird. Vier Fünftel des Gewichtes der organischen Massen sind flüssig, Wasser, nur ein Fünftel sind feste Bestandtheile.

Eigenschaften. Das reine Wasser ist eine farb-, geruch- und geschmacklose Flüssigkeit; in sehr dicken Schichten ist die Farbe grünlich. Es siedet bei 100° C., bei 28 par. '' Barometerstand, gefriert bei 0°, hat bei 4° seine grösste Dichtigkeit. Beim Uebergange aus den flüssigen in den Krystallzustand (Eis) dehnt es sich aus, was wir im Alltagsleben sehen können, wenn Wasser in einer Flasche gefriert, wo dann selbe sehr häufig

springt; selbst die stärksten Bomben werden hierbei zersprengt. Das Eis ist specifisch leichter als Wasser und krystallisirt in Rhomboëdern, verdampft, so wie das flüssige Wasser bei allen Temperaturen.

Das Wasser ist 815 mal schwerer als die atmosphärische Luft, ist wenig elastisch, indem es sich im äusserst geringen Maasse comprimiren lässt. Der Wasserdampf ist farblos und besitzt eine bedeutende Spannkraft; sein Volum ist bei 100° C. 1700 mal grösser als das des Wassers, sein spec. Gewicht geringer als das der atmosphärischen Luft.

Bei vollkommner Ruhe geht das Wasser erst unter 0°, sogar nach einigen Beobachtungen bei — 12° C. erst in Eis über. Es absorbirt die meisten Gase und Dämpfe, löset sehr viele Körper auf, und dient in der Oekonomie der Natur als allgemeines Vehikel. Es verbindet sich mit verschiedenen Körpern, von welchen Verbindungen unten die Rede sein soll. Das spec. Gewicht des Wassers wird = 1 angenommen und darnach die spec. Gewichte aller festen und flüssigen Körper berechnet.

Manche Körper geben das ihnen chemisch verbundene Wasser an die Atmosphäre ab, manche nehmen selbes daraus auf und zerfliessen; erstere nennt man verwitternde, letztere zerfliessliche Substanzen.

Darstellung. Chemisch rein erhält man es entweder durch Ver- 57.
brennung chemisch reinen Wasserstoffgases entweder an der Luft oder im Sauerstoffgase; oder wenn man über glühendes Eisenoxyd Wasserstoffgas leitet, wobei Reduction des Oxydes stattfindet, dessen Sauerstoff somit sich mit dem Wasserstoffe zu Wasser verbindet.

Für die gewöhnlichen chemischen und pharmaceutischen Zwecke ist das destillirte Wasser (Aqua destillata simplex) hinlänglich rein. Bevor man das Wasser in die Destillirblase thut, ist es zweckmässig selbes auszukochen, um so die darin enthaltene Kohlensäure, atmosphärische Luft, etc., vorher zu entfernen. Das Destilliren bezweckt dem Wasser alle salzigen, u. dgl. Bestandtheile zu entziehen; indess trotz alledem enthält das destillirte Wasser noch immer Keime organischer Wesen, indem sich darin unter Einfluss des Sonnenlichtes eine grüne Materie, die sogenannte Priestley'sche Materie, die ein Infusorien-Conglomerat ist, abscheidet. Erst durch Glühen des destillirten Wassers im Papin'schen Digestor erhält man es chemisch rein.

---

## Die verschiedenen Arten des Wassers. 58.

### A. Meteorisches Wasser.

Regenwasser. Dieses ist bis auf einen geringen Ammoniak-, nach Gewittern Salpetersäure-Gehalt, fast chemisch reines Wasser. Eignet sich daher auch, nachdem es durch Auskochen von der darin etwa enthaltenen Luft, dem Ammoniak, u. dgl. befreit ist, alsogleich zu chemischen Manipulationen, wie auch zur Bereitung des destillirten Wassers.

Das Regenwasser darf nicht aus Dachrinnen, sondern muss unter freiem Himmel gesammelt sein, da es im erstern Falle Stoffe auflösen und so verunreiniget werden möchte.

Schneewasser kommt mit dem Regenwasser so ziemlich überein. Dasselbe gilt vom Thau und Nebel in chemischer Beziehung. Der letztere ist ein Zustand des Wassers, wo selbes als Bläschen die Mitte zwischen Flüssigkeit und Dampf hält.

## B. Tellurisches Wasser.

59. Hierher wollen wir das Brunnen-, Quell-, Fluss-, Sumpf-, Teich- und Meerwasser rechnen, den Mineralwässern, die eigentlich auch tellurisches Wasser sind, aber ein eigenes Capitel widmen.

Brunnenwasser. Das meteorische Wasser nimmt, wenn es die verschiedenen Erdschichten durchsickert, sehr verschiedene Stoffe daraus auf. Enthält es neben sehr geringen Mengen fremder Bestandtheile Kohlensäure, so stellt es unser gewöhnliches Trinkwasser dar. Ist es sehr reich an mineralischen Bestandtheilen, so heisst es Mineralwasser, enthält es Kalksalze, so wird es zum harten Brunnwasser, welcher Name daher rührt, weil in solchem Wasser Hülsenfrüchte nicht weich gekocht werden können. Wird hartes Wasser längere Zeit gekocht, so scheidet sich am Boden der Gefässe eine harte Kruste ab, die aus Kalksalzen besteht, und Kesselstein heisst.

Vom Quellwasser gilt in chemischer Hinsicht ganz das vom Vorigen Gesagte. Dass es kalte und warme Quellen giebt, ist Jedermann bekannt.

Flusswasser. Enthält keine unlöslichen Kalksalze, wohl aber eine Menge anderer Unreinigkeiten, z. B. faulende organische Substanzen, namentlich wann es sehr fischreich, wie auch, wenn sich hierin viele Canäle und Senkgruben münden, Gase, als atmosphärische Luft, Kohlensäure. Der Salzgehalt ist ein geringer. Bei sandigem Flussbeete, namentlich in Gebirgen ist es sehr rein. Das Flusswasser erleidet in der Pharmacie, Technik, Hauswirthschaft und Therapie eine sehr ausgedehnte Anwendung.

Sumpf- und Teichwasser. Diese enthalten neben Kohlensäure, atmosphärischer Luft und Salzen, faulende organische Stoffe, sind daher nicht trinkbar; getrunken, werden sie zur krankmachenden Potenz.

60. Meerwasser. Dieses ist specifisch schwerer als das gewöhnliche Wasser, enthält $3^1/_2$ % Salze, von denen Kochsalz den grössten Theil ausmacht. Ausser Kochsalz finden sich darin noch folgende mineralische Substanzen: Chlorkalium, Salmiak, Chlormagnesium, Chlorcalcium, Chloraluminium, Chlormangan, Bromnatrium, Brommagnesium, schwefelsaures Kali, schwefelsaures Natron, schwefelsaurer Kalk, schwefelsaure Magnesia, kohlensaurer Kalk, kohlensaure Magnesia und Kieselsäure. Nebstdem enthält das Meerwasser viel organische, zum grossen Theile in Fäulniss begriffene Substanzen, denen zufolge, wie auch seines Gehaltes an Chlorcalcium und Chlormagnesium, es getrunken, brecherregend wirkt. Es ist ungeniessbar. Soll es aber trinkbar gemacht werden, so muss es über Kohle stehen, später durch Kohle und Sand filtrirt, oder am besten unter Zusatz von kohlensaurem Kali oder kohlensaurem Natron destillirt werden. Ueberdiess wird so gereinigtes Meerwasser nur in gänzlicher Ermanglung eines bessern Wassers getrunken.

Es besitzt in den verschiedenen Meeren eine verschiedene Concentration, so z. B. enthält das Wasser des mittelländischen Meeres am meisten, das der Polarmeere am wenigsten Salze.

Die Seebäder finden in chronischen Krankheiten, z. B. Scrophulosis, Hypochondrie, Hämorrhoiden, etc. Anwendung, wirken aber nicht allein vermöge des Salzgehaltes, sondern auch vermittelst des Wellenschlages und der Seeluft.

## Mineralwässer.

Ihre ausführliche Besprechung gehört in das Gebiet einer ganz neuen medicinischen Wissenschaft, in die Balneologie. Hier soll nur davon im Allgemeinen die Rede sein. 61.

Zunächst werden die Mineralwässer nach ihrer Temperatur in kalte, warme (und heisse) unterschieden; die warmen heissen auch Thermen.

Ihrer chemischen Constitution nach zerfallen sie in Säuerlinge, Stahlwässer, Schwefelwässer, Soolen, Bitterwässer, alkalinische und salinische Mineralwässer.

Säuerlinge oder Sauerbrunnen zeichnen sich durch ihren sehr grossen Gehalt an Kohlensäure aus. Sie haben einen erfrischenden, prickelnden Geschmack, moussiren, reagiren schwach sauer, verlieren der Luft ausgesetzt, oder erwärmt ihre Kohlensäure. Durch Kalk- oder Barytwasser werden sie weiss gefällt.

Stahlwässer oder Eisenwässer enthalten vorzüglich kohlensaures Eisenoxydul in kohlensäurehaltigem Wasser gelöst, verlieren an der Luft die Kohlensäure, das Eisen wird durch den atmosphärischen Sauerstoff oxydirt, und es fällt bald ein rothbraunes Pulver: Eisenoxydhydrat nieder. Sie haben einen prickelnden, etwas tintenartigen Geschmack und werden durch Galläpfeltinktur schwarzblau gefällt.

Schwefel- oder hepatische Wässer. Diese haben zum Hauptbestandtheile das Schwefelwasserstoffgas, riechen daher nach faulen Eiern, geben mit Bleisalzen einen schwarzen, mit den Lösungen der übrigen Salze der Erzmetalle ebenfalls schwarze oder doch wenigstens dunkle Niederschläge, verlieren an der Luft ihr Schwefelwasserstoffgas zum grössten Theile; der Rest dieses Gases wird durch den atmosphärischen Sauerstoff so zersetzt, dass sich Schwefel abscheidet, während sich der Wasserstoff mit dem Sauerstoff zu Wasser verbindet.

Soolen, Salzsoolen oder kochsalzhaltige Wässer, auch Salinen genannt, enthalten als Hauptbestandtheil Kochsalz, dann Jod- und Bromverbindungen. Sie haben einen salzigen Geschmack, verlieren durch längeres Kochen den grössten Theil des Jod und Brom, und werden durch Silbersalze weiss gefällt.

Vitriolwässer enthalten meist schwefelsaures Eisenoxydul; es giebt aber auch solche, die schwefelsaures Kupferoxyd enthalten; man hat diesen den Namen Cämentwässer beigelegt. Die (Eisen-) Vitriolwässer lassen, der Luft ausgesetzt, einen ocherartigen Niederschlag fallen, haben einen adstringirenden, tintenartigen Geschmack und werden durch Gallustinktur dunkel schwarzblau gefällt. Die Cämentwässer schlagen auf hineingestellten Eisenstäben Kupfer (Cämentkupfer) nieder.

Alkalinische Wässer. Ihre Hauptbestandtheile sind die kohlensauren Alkalien. Diese Wässer reagiren alkalisch, haben einen laugenhaften Geschmack, lassen mit Säuren gemischt die Kohlensäure unter Aufbrausen fahren. Enthalten sie sehr grosse Kohlensäuremengen, so werden sie alkalische Säuerlinge genannt.

Hieran schliessen sich jene Wässer, die doppelt kohlensauren Kalk in kohlensaurem Wasser aufgelöst enthalten. Beim Kochen, oder auch schon beim Stehen an der Luft verlieren sie die Kohlensäure, und einfach kohlensaurer Kalk schlägt sich als weisses Pulver nieder. Auch sie brausen mit Säuren zusammengebracht auf.

Bitterwässer, deren Hauptbestandtheil entweder schwefelsaure Magnesia (Bittersalz) oder schwefelsaures Natron (Glaubersalz) ist, haben einen

bitter-salzigen Geschmack, geben mit Barytsalzen einen weissen Niederschlag, und wirken vornehmlich purgirend.

Die kieselsauren Mineralwässer haben bisher noch keine therapeutische Anwendung gefunden.

Alles Nähere über die Mineralwässer enthalten die Lehrbücher der Heilmittellehre und Balneologie.

---

62. Trinkwasser. Dieses muss eine farb- und geruchlose, erfrischend schmeckende Flüssigkeit sein, darf weder sauer, noch alkalisch reagiren, nicht zu hart, und frei von einer grösseren Menge Mineralstoffe und organischen Substanzen sein.

Enthält es Kohlensäure, so giebt Kalkwasser einen weissen Niederschlag, sind darin Chlormetalle (z. B. Kochsalz) enthalten, so erzeugt salpetersaures Silberoxyd einen weissen, bei Gegenwart von schwefelsauren Salzen, Chlorbaryum einen weissen Niederschlag. Kalksalze werden darin durch oxalsaures Ammoniak weiss präcipitirt, der geglühte Niederschlag brauset mit Säuren auf. Erdsalze werden durch kohlensaures Kali (weisse Fällung), Schwefelwasserstoff durch Bleisalz (schwarzer Niederschlag) und organische Substanzen dadurch erkannt, dass man das Wasser einige Zeit an einem warmen, luftigen Orte stehen lässt, wo es in Folge der Fäulniss der organischen Stoffe einen fauligen Geruch annimmt.

Hartes Wasser kann von weichem leicht dadurch unterschieden werden, dass ersteres durch Seifenlösung entweder getrübt, oder weiss gefällt wird.

---

Die Anwendung des Wassers in seinen verschiedenen Formen ist viel zu bekannt, als dass wir hier Worte verlieren sollten.

63. Verbindungen des Wassers. Das Wasser tritt mit den Körpern theils in festere, theils in losere Verbindungen. Aus den festern Verbindungen ist es oft sehr schwer abzuscheiden; hier verhält es sich entweder als schwache Base, oder als schwache Säure. Ein solches Wasser heisst Hydratwasser und wird mit HO bezeichnet; die Verbindungen heissen Hydrate, die in die Categorie der Sauerstoffsalze zumeist gehören. Das Schwefelsäurehydrat, z. B., wird $HO. SO_3$ bezeichnet, es stellt ein Salz dar, worin Wasser die Base ausmacht, dieses Wasser lässt sich durch stärkere Basen substituiren. Im Kalihydrat, KaO. HO, verhält sich das Wasser als schwache Säure, die durch stärkere Säuren substituirt werden kann.

Manche Körper nehmen eine gewisse Anzahl von Wasseräquivalenten behufs der Erzeugung der Krystallform auf. Dieses Wasser ist nur in loser Verbindung und trägt zur Constitution des Körpers gar nichts bei, es heisst Krystallisationswasser und wird mit aq. oder Aq. bezeichnet. Alaun, z. B., enthält 24 Aeq. Krystallisationswasser, die sämmtlich, unbeschadet seiner Constitution, daraus vertrieben werden können.

Gewisse Körper lassen beim Erhitzen alles Krystallisationswasser bis auf ein Aequivalent fahren, welches letztere aber sie hartnäckig zurückhalten. Man hat dieses Wasser als den Körper constituirend betrachtet und mit dem Namen Constitutionswasser oder Halhydratwasser belegt. Schwefelsaure Magnesia krystallisirt mit 7 Aeq. Krystallisationswasser; davon werden 6 Aeq. schon über 100° C., das siebente aber erst bei 220° C. ausgetrieben.

---

## Wasserstoffhyperoxyd: $HO_2$.

Syn. Oxydirtes Wasser. 64.
Wurde im Jahre 1818 von Thénard entdeckt.
Es ist eine farblose, syrupartige Flüssigkeit, eigenthümlichen Geruches und schrumpfenden Geschmackes. Spezifisches Gewicht = 1,453. Wurde noch nicht durch Erkalten in den festen Zustand überführt. Bei + 15°C. schon entwickelt es unter Aufbrausen Sauerstoff, während Wasser zurückbleibt. Beim Erhitzen explodirt es. Durch Verdünnung mit Wasser, noch mehr aber durch Zusatz von Säuren wird es beständiger. Längere Zeit in Glasgefässen aufbewahrt, wird es zersetzt. Es bleicht Pflanzenfarben, greift die Haut an, wird durch Metalle, Metalloxyde, Alkalien, ohne Veränderung der genannten zersetzt, Gold- und Silberoxyd damit zusammengebracht, werden reducirt, veranlassen aber auch die Zersetzung des Wasserstoffhyperoxydes; ist letzteres concentrirt, so erfolgt die Zersetzung unter Explosion. Mit Silberoxyd geschieht die Zersetzung nach folgendem Schema: $AgO + HO_2 = Ag + HO + O_2$.

Einige Oxyde, z. B. Kalk, Strontian, Wismuthoxyd, Kupferoxyd werden hierdurch in Hyperoxyde verwandelt. Organische Substanzen, z. B. die eiweissartigen Körper veranlassen die Zersetzung dieses merkwürdigen Körpers, der erhalten wird, wenn man Baryumhyperoxyd ($BaO_2$) sehr vorsichtig mit Schwefelsäure und Wasser zusammenbringt, es entsteht Wasserstoffhyperoxyd und schwefelsaurer Baryt ($BaO . SO_3$), denn: $BaO_2 + HO . SO_3 = BaO . SO_3 + HO_2$.

Lege artis wird das Wasserstoffhyperoxyd vom schwefelsauren Baryt getrennt und dann gereinigt. Es hat dieser Körper keine arzneiliche Anwendung gefunden.

Vom Wasserstoffteroxyde, wenn wir Ozon so nennen wollen, war oben schon die Rede.

---

## 3. Stickstoff.

### N = 14.

Syn. Nitrogenium, Zoogenium, Azotum, Stickgas. 65.
Geschichte. Von Rutherford im Jahre 1772 entdeckt, von Scheele und Lavoisier in der atmosphärischen Luft erkannt und von ihnen Azot (von α, privativum, und ζωη, Leben), wegen seiner Unfähigkeit die Respiration zu unterhalten, genannt. Hiervon wurde der deutsche Name Stickstoff abgeleitet. Chaptal nannte den Stickstoff seines Vorkommens im Salpeter halber, Nitrogen.

Vorkommen. Frei in der atmosphärischen Luft, die aus einem Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff besteht. In Verbindung mit andern Körpern in allen Reichen der Natur; so im Mineralreiche in den salpetersauren Salzen und den Ammoniakverbindungen, im Thier- und Pflanzenreiche, worin er, namentlich beim Stoffwechsel, eine sehr grosse Rolle spielt, in den eiweissartigen Körpern und ihren Abkömmlingen, in vielen Pflanzenbasen, u. s. w.

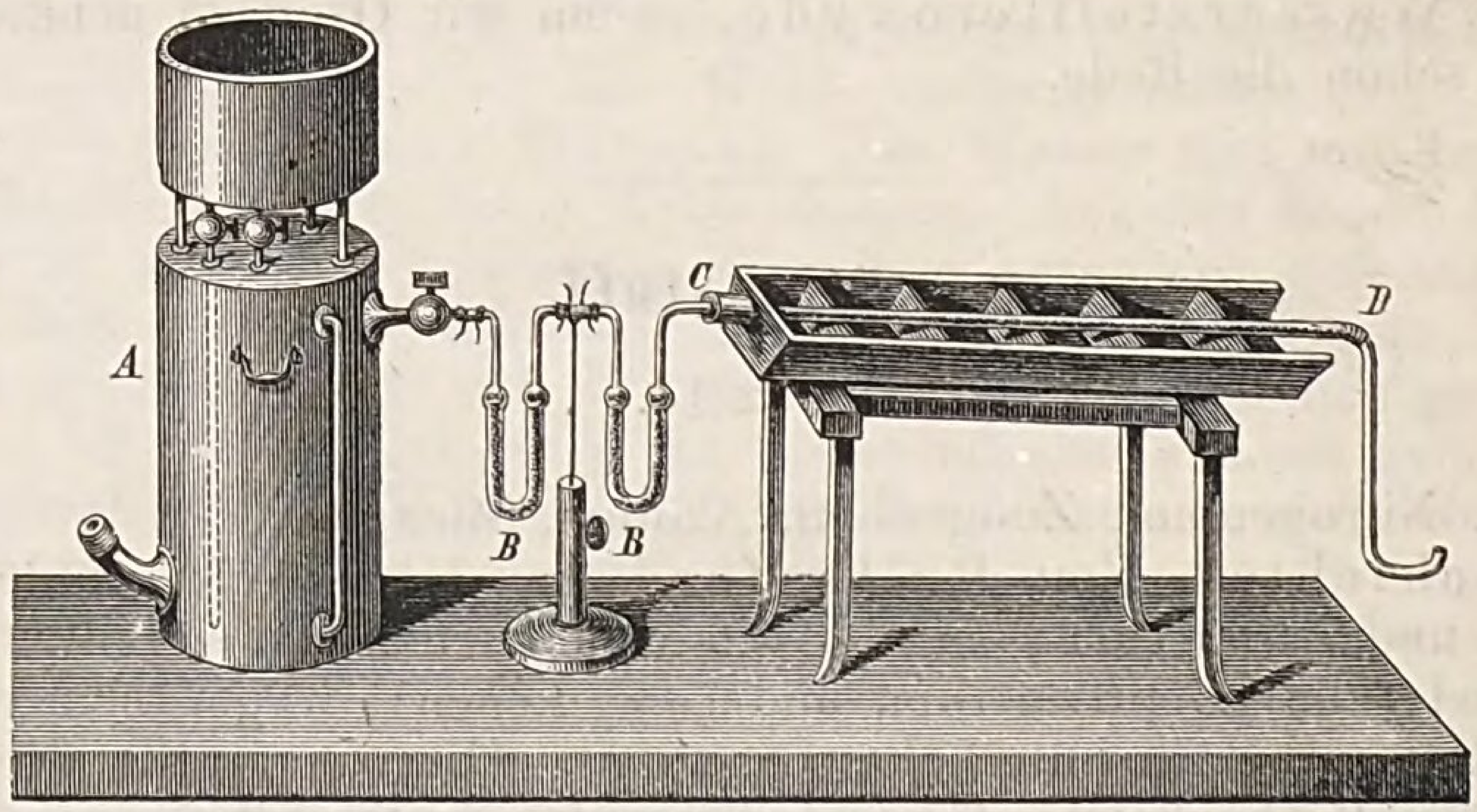
Eigenschaften. Der Stickstoff ist ein permanentes, farb- geruch- 66.
und geschmackloses Gas, von 0,967 specif. Gewicht, wird von Wasser in sehr geringer Menge absorbirt, ist nicht brennbar, unterhält auch das Athmen und Verbrennen nicht, und verhält sich chemisch sehr indifferent; denn er vereinigt sich direkt unter gewöhnlichen Bedingungen mit keinem Ele-

mente. Thiere in dieses Gas gebracht sterben sehr bald, nicht etwa weil Stickstoff giftig wirkt; er ist ein unschädlicher Körper, kann aber dem Respirationsprocesse keine Materiale liefern. In der Luft ist dieser Körper ein blosses Verdünnungsmittel des Sauerstoffes, weil letzteres im reinen Zustande zu energisch auf die Organisation einwirken würde. Lässt man durch ein Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff den elektrischen Funken schlagen, so wird letzterer activ und verbindet sich, namentlich bei Gegenwart einer Base, z. B. Kali, Ammoniak, mit dem erstern zu Salpetersäure, was in der Atmosphäre sehr häufig geschieht, woraus die Thatsache zu erklären, dass selbe nach Gewittern Salpetersäure enthält.

Darstellung. Durch Verbrennung des Phosphors unter einer, atmosphärische Luft enthaltenden, Glocke. Da verbindet sich deren Sauerstoff mit dem Phosphor zu Phosphorsäure, die sich als weisses Pulver an der Wand der Glocke niederschlägt, Stickstoff bleibt mit einer Wenigkeit Kohlensäure in der Glocke. Liesse man das Gas durch Kalkwasser strömen, so würde selbes die Kohlensäure binden, und man hätte reinen Stiffstoff. Man kann der atmosphärischen Luft auch dadurch den Sauerstoff entziehen, dass man sie mit leicht oxydirbaren Substanzen in einer Flasche schüttelt, z. B. mit Eisenoxydulhydrat, Schwefelkaliumlösung, einer Auflösung von Pyrogallussäure in Kalilauge, u. s. f.

Leitet man von Kohlensäure und Wasser befreite Luft über rothglühende Kupferdrehspähne, so wird der Sauerstoff an das Kupfer gebunden und Stickstoff wird frei, den man im pneumatischen Apparate sammeln kann. Fig. 3. zeigt den hierzu dienenden Apparat. Aus dem Gasometer A

Fig. 3.




lässt man Luft durch die Röhren B, B, von denen die eine mit Kalilauge, die andere mit Schwefelsäure getränkte Bimssteinstücke enthält, (um der Luft im erstern Falle Kohlensäure, im zweiten Wasser zu entziehen,) in die Verbrennungsröhre CD, die mit Kupferdrehspähnen gefüllt im Verbrennungsofen liegt und durch glühende Kohlen erhitzt wird, strömen, allwo sich ihr Sauerstoff wie schon oben erwähnt mit dem Kupfer verbindet. Der freigewordene Stickstoff wird in einer in der pneumatischen Wanne stehenden Glocke aufgefangen.

Auch erhält man den Stickstoff durch Erhitzen des salpetrigsauren Ammoniumoxydes, denn:

$$H_4NO \,.\, NO_3 = N_2 + 4HO.$$

Salpetrigsaures Ammon. Stickstoff. Wasser.

Leitet man Chlorgas in Ammoniakflüssigkeit, so entsteht Chlorammonium, das aufgelöset zurückbleibt, und Stickstoff, der entweicht, denn:

$$\underset{\text{Ammoniak}}{4H_3N} + \underset{\text{Chlor}}{3Cl} = \underset{\text{Chlorammonium}}{3(H_4N.\,Cl)} + \underset{\text{Stickstoff.}}{N.}$$

Anwendung hat der freie Stickstoff nicht gefunden.

---

## Atmosphärische Luft

Heisst die unsern Planeten umgebende, gasförmige Hülle, die aus einem Gemenge von 77 Gewichtstheilen Stickstoff und 23 Gewichtstheilen Sauerstoff besteht, nebendem 0,0004 ihres Volums Kohlensäure, variable Mengen Wasserdampfes, Spuren von Ammoniak, andern Gasen und Dämpfen, u. s. f., enthält. Sie hat den grössten Einfluss auf alle auf der Erdoberfläche vorgehenden Processe, sie ist einer der wichtigsten Ausseneinflüsse, die das organische Leben bedingen, unterhalten und aufheben, daher ihre genaue Kenntniss für den Naturforscher und Arzt erforderlich. 67.

Von den physikalischen Verhältnissen der Luft, die wir als aus der Physik bekannt voraussetzen, wollen wir hier mehr weniger absehen, dagegen den chemischen unsere Aufmerksamkeit schenken.

Geschichte. Seit Aristoteles hielt man die Luft für ein Element. Erst zu Ende des 18. Jahrhundertes wurde von Lavoisier und Scheele ihre Zusammensetzung ermittelt.

Eigenschaften. Die atmosphärische Luft ist ein permanentes, farb-, geruch- und geschmackloses Gas, ist selbst nicht brennbar, unterhält aber das Athmen und Verbrennen, ist 770 mal leichter als Wasser; letzteres absorbirt Luft, und zwar nimmt es mehr Sauerstoff als Stickstoff auf, daher die aus dem Wasser vertriebene atmosphärische Luft sauerstoffreicher ist, als gewöhnliche. Lässt man durch atmosphärische Luft elektrische Funken schlagen, so bildet sich, besonders bei Gegenwart eines freien Alkali, Salpetersäure. Das spec. Gewicht der atmosphärischen Luft wird = 1 angenommen und darnach die specif. Gewichte aller gas- und dampfförmigen Körper berechnet. 68.

Eudiometrie oder Luftgütemessung ist das Verfahren den Gehalt der Luft an Sauerstoff in eigens dazu bestimmten Apparaten, die man Eudiometer nennt, zu bestimmen. Es sind deren mehrere angegeben worden. Man kann der vom Wasser und der Kohlensäure befreiten Luft durch leicht oxydirbare Substanzen den Sauerstoff entziehen und das zurückgebliebene Stickstoffvolum messen, man kann die trockne, kohlensäurefreie Luft mit Wasserstoffgas mengen, das Gemenge elektrisiren, wobei sich Wasserstoff mit dem atmosphärischen Sauerstoff zu Wasser verbindet und Stickstoff zurückbleibt, und man kann endlich die ganze Zusammensetzung der Luft durch Analyse finden. Zu diesem Behufe lässt man die Luft erst durch Kalilauge, dann durch Chlorcalcium enthaltende Röhren gehen, wodurch Kohlensäure und Feuchtigkeit entfernt werden; die so behandelte Luft streicht durch eine Röhre, worin sich glühende Kupferspähne befinden, allwo sie ihres Sauerstoffs beraubt wird. Der entweichende Stickstoff wird in einem vorher luftleer gepumpten Ballon gesammelt und gemessen. Die Gewichtszunahme der Kaliröhre ergibt die Menge der Kohlensäure, die der Chlorcalciumröhre die des Wassers, und die der Röhre mit den Kupferspähnen die Menge des Sauerstoffes. Man kann auch die Menge der Kohlensäure aus dem kohlensauren Baryte bestimmen, der sich niederschlägt, wenn man ein bestimmtes Volum Luft mit Barytwasser schüttelt.

69. Neben den bisher betrachteten Bestandtheilen enthält auch die Luft Salpetersäure (meist nach Gewittern), Ammoniak (besonders über Städten, Schlachtfeldern, kurz dort wo thierische oder pflanzliche Ueberreste faulen), Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoff (über Vulkanen, namentlich zur Eruptionszeit), Phosphorwasserstoff (?), Salze (namentlich über dem Meeresspiegel), Saamen von Thieren und Pflanzen, Contagien und Miasmen. Alle diese Körper finden sich in unendlich geringer Menge in der Luft, so dass sehr sorgfältige und mit sehr vielem Material angestellte Analysen zur Entdeckung der meisten genannten Stoffe nöthig sind.

70. Contagien und Miasmen werden durch die sogenannten Räucherungen zerstört, deren es Chlor, Salzsäure-, Salpetersäure- und Essigsäure-Räucherungen, solche mit brenzlichen Stoffen u. s. f., gibt, von denen bei den einzelnen Körpern die Rede sein soll.

71. Möge man die Luft auf Bergen oder in Thälern, über dem Meere, oder wo immer untersuchen, sie zeigt immer ein gleiches Verhältniss zwischen Sauerstoff, Stickstoff und Kohlensäure; denn der von den Thieren aufgenommene und von ihnen in Verbindung mit Kohlenstoff, also als Kohlensäure, ausgehauchte Sauerstoff wird von den Pflanzen aufgenommen, die den Kohlenstoff behalten und unter der Einwirkung des Lichts Sauerstoff exhaliren.

72. Stickstoff und Sauerstoff verbinden sich in fünf Verhältnissen, nämlich zu

| | | |
|---|---|---|
| | Stickstoffoxydul . . . | $NO$ |
| | Stickstoffoxyd . . . . | $NO_2$ |
| | Salpetriger Säure . . | $NO_3$ |
| | Untersalpetersäure . . | $NO_4$ |
| und | Salpetersäure . . . . | $NO_5$. |

---

## Stickstoffoxydul: NO.

Syn. Oxydulum Nitrogenii, Stickoxydul, dephlogistisirtes Salpetergas, Lustgas, Wonnegas.

Geschichte. Von Priestley im Jahre 1776 entdeckt, von H. Davy zuerst genau untersucht.

Vorkommen. In der Natur nirgends; es ist immer ein künstliches Erzeugniss.

Eigenschaften. Ist ein farbloses, sehr wenig riechendes, und schmeckendes Gas, von 1,527 specif. Gewichte, wird vom Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zu 76 Volumprocenten absorbirt, geht durch Compression und starke Erkältung in den tropfbar-flüssigen Zustand über, gehört also zu den coërciblen Gasen. Als Flüssigkeit siedet es bei —87° C. unter gewöhnlichem Luftdrucke. Oeffnet man die Mündung des Gefässes, worin sich flüssiges Stickoxydul befindet, so verdunstet hierbei ein Theil desselben und erzeugt eine solche Kälte, dass das übrige in den festen, schneeähnlichen Zustand übergeht. In flüssiger, wie in fester Form auf die Haut gebracht, verursacht es Brandwunden. Das flüssige Stickstoffoxydul wird zur Erzeugung der niedrigsten Temperaturen gebraucht.

Stickstoffoxydulgas unterhält einige Zeit das Athmen, wie auch das Verbrennen. Vorher erhitzte Körper verbrennen in diesem Gase wie im Sauerstoffe. Ein Gemenge gleicher Volumina dieses Gases und Wasserstoffs angezündet, oder elektrisirt, detonirt. Im reinen Zustande eingeath-

met, bringt es in den meisten Fällen eine sehr angenehme Aufregung, in sehr wenigen Stupor hervor. Soll auf Anvertebraten giftig wirken.

73. Darstellung. Wird salpetersaures Ammon (gewöhnlich salp. Ammoniak genannt), $H_4NO \cdot NO_5$, in einer Retorte erhitzt, so zerfällt es in Stickstoffoxydul und Wasser; denn:

$$H_4NO \cdot NO_5 = 2NO + 4HO.$$

Salpetersaures Ammon Stickoxydul Wasser.

Im pneumatischen Apparate sammelt man das Gas. Löset man Zink in verdünnter Salpetersäure auf, so entwickelt sich ein Gemenge von Stickstoffoxydul und dem gleich zu beschreibenden Stickstoffoxyde. Lässt man das Gasgemenge einige Zeit mit leicht oxydirbaren Substanzen in Berührung, so wird dem Stickoxyde 1 Aeq. Sauerstoff entzogen und man erhält reines Stickoxydulgas.

Anwendung fand dieses Gas früher gegen Paralysen und Krampfkrankheiten meist in wässeriger Lösung als Searle's Patent oxygenous aërated water. Für jetzt wird von dessen Anwendung ganz abgesehen.

---

## Stickstoffoxyd: $NO_2$.

74. Syn. Oxydum Nitrogenii, Gas nitrosum, Salpetergas.

Geschichte. Wurde von Hales entdeckt, von Priestley, Berzelius und Andern genau untersucht.

Vorkommen. In der Natur nirgends. Immer ein Kunstproduct.

Eigenschaften. Permanentes, farb- und geruchloses Gas von 1,038 specif. Gewichte, kann das Athmen nicht unterhalten, verursacht beim Einathmen Zusammenschnüren der Kehle, unterhält die Verbrennung solcher Körper, die zuvor erhitzt wurden; manche brennenden Körper verlöschen darin, z. B. brennender Schwefel. Es reagirt nicht auf Pflanzenfarben.

Mit Sauerstoff oder atmosphärischer Luft in Berührung, verwandelt es sich in rothe Dämpfe von Untersalpetersäure; lässt man aber nur 1 Aeq. dieses Gases mit 1 Aeq. Sauerstoff zusammentreten, so entsteht salpetrige Säure. Leicht oxydirbare Körper verwandeln das Stickstoffoxyd in Stickstoffoxydul, indem sie ihm 1 Aeq. Sauerstoff entziehen.

Eine wässerige Lösung von Eisenvitriol absorbirt, indem sie sich dabei braun, ja fast schwarz färbt, dieses Gas, und entlässt den grössten Theil desselben beim Erhitzen. Man benutzt desshalb Eisenvitriollösung, um aus Gasgemengen Stickstoffoxyd zu entfernen. Vom Wasser wird dieses Gas nur in geringer Menge absorbirt, von Salpetersäure in grossen Mengen. Je nach der Concentration der Salpetersäure entstehen braune, gelbe, blaue und grüne Flüssigkeiten. Es geht mit einigen Säuren, wie auch mit Eisenoxydul bestimmte Verbindungen ein.

Darstellung. Durch Uebergiessen von Kupfer mit verdünnter Salpetersäure (von 1,2 spec. Gew.) unter Abschluss der Luft. Hierbei entsteht salpetersaures Kupferoxyd und Stickoxyd; denn

$$3Cu + 4NO_5 = 3(CuO \cdot NO_5) + NO_2.$$

Kupfer Salpetersäure Salpeters. Kupferoxyd Stickoxyd.

Sehr rein erhält man diesen Körper durch Erwärmen von salpetersaurem Kali mit gelöstem Eisenchlorür und überschüssiger Salzsäure, denn:

$$6\,FeCl + KaO.\,NO_5 + 4\,HCl = NO_2 + 3\,Fe_2\,Cl_3 +$$

Eisenchlorür salpetersaures Kali Salzsäure Stickoxyd Eisenchlorid

$$Ka\,Cl + 4\,HO.$$

Chlorkalium Wasser.

Anwendung hat dieser Körper in der Medicin bislang noch nicht gefunden. Bei der Darstellung der englischen Schwefelsäure kommt er in Betracht.

---

## Salpetrige Säure: $NO_3$.

75. Syn. Acidum nitrosum.

Geschichte. Dieser Körper wurde im Jahre 1840 von Fritzsche und Peligot zuerst genau studirt.

Eigenschaften. Ist eine tiefblaue, sehr flüchtige Flüssigkeit, die sich mit Basen zu Salzen verbindet, aus denen sie sich durch Säuren nicht unzersetzt abscheiden lässt. An der Luft geht sie in Untersalpetersäure über. Mit sehr kaltem Wasser lässt sie sich, ohne Zersetzung zu erleiden, mischen; geht aber bei etwas erhöhter Temperatur in Stickoxyd und Salpetersäure über.

---

## Untersalpetersäure: $NO_4$.

76. Syn. Acidum subnitricum.

Geschichte. Von Dulong entdeckt, nachher von Peligot genau untersucht.

Eigenschaften. Bei — 20° C. stellt die Untersalpetersäure farblose Krystalle dar, die bei — 9° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen, welche je höher die Temperatur, desto gelber und endlich pomeranzenrother ist. Die flüssige Säure siedet bei 23° C., stösst dabei rothbraune Dämpfe eigenthümlichen Geruches aus, die, wie die flüssige Säure, organische Substanzen stark angreifen, gelb färben, und giftig wirken. Sie ist in der rauchenden Salpetersäure enthalten und entweicht bei deren Erwärmen, wie auch, wenn man diese Säure bloss an die Luft bringt.

In ihrem Dampfe brennen glühende Körper. — Sie verbindet sich nicht mit Basen, sondern zerfällt, damit in Berührung gebracht in salpetrige Säure und Salpetersäure.

In den Nitroverbindungen der organischen Chemie kommt diese Säure als Substitut des Wasserstoffes, oder gewisser Aequivalente desselben vor.

Die Untersalpetersäure oxydirt oxydirbare Substanzen mit Heftigkeit. — Sie ist unter allen Sauerstoffverbindungen des Stickstoffes die bei hoher Temperatur beständigste.

77. Darstellung. Durch Erhitzen von reinem, vollkommen vom hygroskopischen Wasser befreiten, salpetersauren Bleioxyde in einer Retorte, die mittelst einer Glasröhre mit einer U förmigen, in einer Kältemischung stehenden Röhre verbunden ist. Es zerfällt hierbei das salpetersaure Bleioxyd in Bleioxyd, das in der Retorte verbleibt, Untersalpetersäure, die in der U förmigen Röhre verdichtet wird, und in Sauerstoff, der durch die Oeffnung in der Spitze der U Röhre entweicht, denn:

$$PbO.\ NO_5 = PbO + NO_4 + O.$$

Anwendung. In Verbindung mit Salpetersäurehydrat, als rauchende Salpetersäure, in der Chemie, Pharmacie und Technik.

---

## Salpetersäure: $NO_5$.

78. Syn. Acidum nitricum, Acidum azoticum, Stickstoffsäure, vollkommne Salpetersäure.

Geschichte. Diese Säure war im Hydratzustande schon im 8. Jahrhunderte dem Araber Ali Geber bekannt, im 13. Jahrhunderte bereitete sie der Mönch Raimund Lullus und im 15. der Benedictinermönch Basilius Valentinus. Im Jahre 1776 erkannte Lavoisier ihre Zusammensetzung; später wurde sie von H. Davy, Mitscherlich und Gay-Lussac genau untersucht. Die wasserfreie stellte zuerst Deville im Jahre 1849 dar.

Vorkommen. In geringer Menge in der Luft, dann in einigen Gewässern, in grosser dagegen in den salpetersauren Salzen, die sich weit verbreitet vorfinden; ich erinnere an das salpetersaure Natron in Chili. Im Pflanzenreiche ebenfalls in Verbindung mit Basen im Borago, Nicotiana, Urtica, Parietaria, Geum, Chelidonium, u. s. f.

Sie entsteht theils bei Gewittern, wo durch Elektrisirung der Luft sich deren Bestandtheile zu Salpetersäure verbinden, theils an solchen Orten, wo stickstoffhaltige organische Substanzen bei Gegenwart von Basen faulen, also Ammoniak entwickeln, das durch den atmosphärischen Sauerstoff in Salpetersäure und Wasser verwandelt wird; denn:

$$\underset{\text{Ammoniak}}{H_3N} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O_8} = \underset{\text{Wasser}}{3HO} + \underset{\text{Salpetersäure.}}{NO_5.}$$

Im Thierorganismus wurde diese Säure noch nicht gefunden.

Wasserfreie Salpetersäure: $NO_5$. Eigenschaften. Farblose, durchsichtige, glänzende rhombische Prismen, die bei 30° C. schmelzen, bei 50° sieden, mit Wasser zusammengebracht sich sehr stark erhitzen und sich darin ohne Gasentwickelung und ohne Färbung auflösen.

Darstellung. Durch Behandlung von erwärmtem salpetersaurem Silberoxyd mit Chlorgas, es entsteht Chlorsilber, freier Sauerstoff und dampfförmige wasserfreie Salpetersäure; denn:

$$\underset{\text{salpetersaures Silberoxyd}}{AgO.\,NO_5} + \underset{\text{Chlor}}{Cl} = \underset{\text{Chlorsilber}}{Ag\,Cl} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} + \underset{\text{wasserfreie Salpetersäure.}}{NO_5.}$$

## Verbindungen der Salpetersäure.

Mit Wasser in vier Verhältnissen, nämlich: 79.

| | | |
|---|---|---|
| $HO.\ NO_5$, | erstes Hydrat; spec. Gewicht (bei 15° C.) | = 1,55. |
| $2HO.\ NO_5$, | zweites „ „ „ „ „ „ | = 1,48. |
| $4HO.\ NO_5$, | drittes „ „ „ „ „ „ | = 1,41. |
| $9HO.\ 2NO_5$, | viertes „ „ „ „ „ „ | = 1,40. |

In Verbindung mit Untersalpetersäure bildet die Salpetersäure das Acidum nitricum fumans der Officinen.

Salpetersäurehydrat. Das erste Hydrat der Salpetersäure ist eine farblose, stechend riechende, ätzende, an der Luft rauchende, sehr saure Flüssigkeit, die mit Heftigkeit auf organische Substanzen einwirkt, sie gelb färbt und zerstört. Am Sonnenlichte wird es gelb gefärbt, weil sich ein Theil desselben zersetzt und die gebildete Untersalpetersäure in der unzersetzten Salpetersäure aufgelöset bleibt. Bei — 40° C. gefriert dieses Hydrat, mit dem gleichen Volum Wassers verdünnt schon bei — 17°, mit noch mehr Wasser verdünnt erst unter 40°. Es siedet bei 86°, und lässt sich destilliren; immer aber wird ein kleiner Theil desselben zersetzt, was Anlass zum Gelbfärben der Flüssigkeit gibt. Mit Wasser lässt es sich in jedem Verhältnisse mischen, wobei immer Wärmeentwicklung wahrzunehmen. An der Luft zieht es begierig Wasser an, daher immer in gut verschliessbaren Gefässen aufzuheben. Durch ein weissglühendes Porcellanrohr geleitet, zerfällt diese Verbindung in Sauerstoff, Stickstoff und Wasser. Mit

Eisen oder Zinn in Berührung findet keine Veränderung Statt, setzt man aber einige Tropfen Wasser hinzu, so wird das Metall heftig oxydirt und ein Theil der Säure unter Stickoxydentwicklung zersetzt.

Wird durch sehr vorsichtige Destillation von sehr concentrirter Salpetersäure mit concentrirter Schwefelsäure erhalten, erleidet aber weder in der Medicin, noch Pharmacie Anwendung.

Die Schwefelsäure wirkt hier wasserentziehend.

Officinell sind folgende Arten von Salpetersäure:

Acidum nitricum crudum. (Pharm. austr. et boruss.)

80. Syn. Rohe concentrirte Salpetersäure. Mit Wasser verdünnt: Scheidewasser, Aqua fortis. — Spec. Gew. der concentrirten = 1,350, enthält also in 100 Theilen 48 Theile wasserfreier Salpetersäure, d. i. auf ein Aeq. der letztern um 6 Aeq. Wasser.

Kommt in ihren Eigenschaften mit dem ersten Hydrate überein, nur enthält sie mehr Wasser. Sie ist zumeist verunreinigt mit Schwefelsäure und Salzsäure. Das Acidum nitricum crudum der Pharm. boruss. ist von 1,250 bis 1,260 specifischem Gewichte. Für chemische und medicinische Zwecke muss aus ihr dargestellt werden:

Acidum nitricum concentratum purum. (Pharm. austr.)

Syn. Reine concentrirte Salpetersäure. — Spec. Gew. = 1,300, enthält also in 100 Theilen 40 Theile wasserfreier Salpetersäure.

Es sei eine farblose oder nur schwach gelbliche Flüssigkeit, komme in ihren sonstigen Eigenschaften mit dem reinen ersten Hydrate überein, und sei ohne Rückstand flüchtig. Sie muss frei von Schwefel- und Salzsäure, von Chlor, Salzen, u. dgl., sein. Vermischt man gleiche Gewichtstheile dieser Säure und Wasser mit einander, so entsteht:

Acidum nitricum dilutum purum. (Pharm. austr.)

Syn. Reine verdünnte Salpetersäure (reines) Scheidewasser, Aqua fortis (pura).

Ist eine farblose Flüssigkeit, die in allen Eigenschaften mit der Vorigen übereinkommt, nur von 1,140 specifischem Gewichte ist und in 100 Theilen 20 Theile wasserfreier Säure enthält.

Acidum nitricum. (Pharm. boruss.)

Syn. Spiritus nitris acidus.

Kommt fast mit dem Acid. nitr. dilut. pur. der Pharm. austr. überein, nur ist es von 1,2 specifischem Gewichte und enthält in 100 Theilen 27,6 Theile wasserfreier Säure.

Acidum nitricum fumans. (Pharm. boruss.)

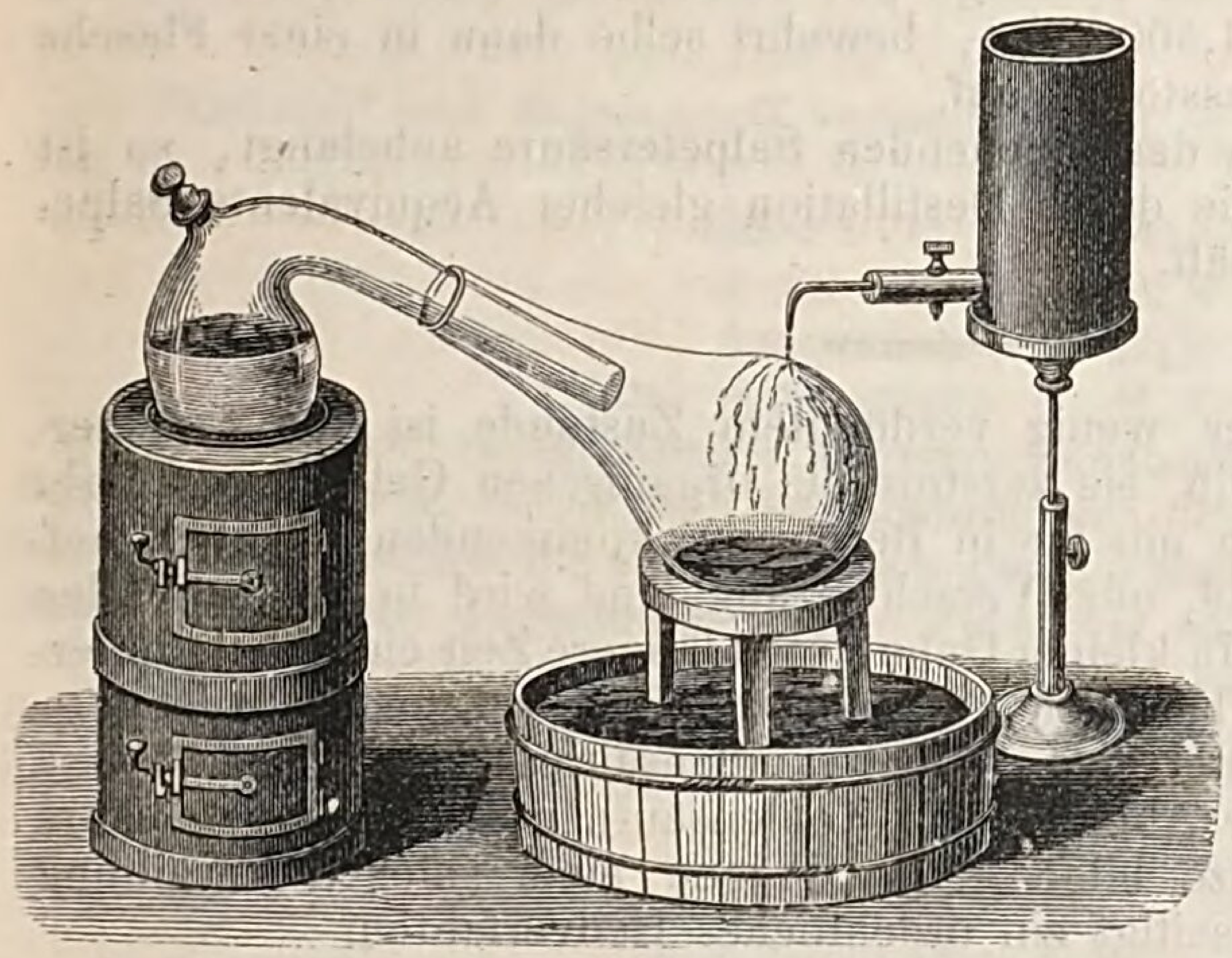
81. Syn. Rauchende Salpetersäure, rothe rauchende Salpetersäure, salpetrige Salpetersäure, Acidum nitrico-nitrosum, Spiritus nitri fumans.

Sie ist eine pomeranzenrothe Flüssigkeit, die an der Luft rothe Dämpfe ausstösst, mit Wasser gemischt, den schon oben erwähnten Farbenwechsel zeigt und dabei farblos wird, indem sie sämmtlicher Untersalpetersäure verlustig geht. Nach der Pharm. boruss. muss sie von 1,520 bis 1,525 specifischem Gewichte sein. Sie wirkt heftiger auf die Körper, namentlich die aus dem organischen Reiche, ein, entlässt beim vorsichtigen Erhitzen sämmtliche Untersalpetersäure, so dass concentrirte Salpetersäure zurückbleibt, woraus sich ergibt, dass diese Säure eine Auflösung von Untersalpetersäure in concentrirter Salpetersäure ist.

Darstellung der Salpetersäure. Im Grossen in den chemischen Fabriken entweder durch Erhitzen der Ingredienzien in Retorten, die sich in Galeerenöfen befinden, oder in gusseisernen Cylindern. 82.

Im Kleinen gewinnt man sie in Apparaten, wie Fig. 4 einen solchen zeigt.

Fig. 4.



Zu ihrer Gewinnung eignen sich vorzüglich zwei Salze, nämlich das salpetersaure Kali ($KaO. NO_5$), und das salpetersaure Natron ($NaO. NO_5$), die man mit Schwefelsäurehydrat ($HO. SO_3$) destillirt. Man kann entweder das eine oder das andere nehmen; man gibt jedoch bei der Darstellung im Kleinen dem salpetersauren Kali, bei der im Grossen dem salpetersauren Natron den Vorzug. Das salpetersaure Natron gibt eine grössere Ausbeute an Salpetersäure, schäumt aber bei der Destillation mit Schwefelsäure sehr stark auf.

Bleiben wir hier beim salpetersauren Kali, das man gewöhnlich Salpeter nennt, weil dieses Salz, wie wir schon hervorhoben, für die Gewinnung der Salpetersäure im Kleinen am besten zu verwenden ist.

Immer ist es nöthig auf 2 Aeq. Salpeter 4 Aeq. Schwefelsäure zu nehmen, denn würde man nur 2 Aeq. der letzteren verwenden, so würde das salpetersaure Kali nur zur Hälfte zerlegt, und durch die hohe, hiebei nöthige, Temperatur eine sehr an Untersalpetersäure reiche rauchende Salpetersäure resultiren, in der Retorte würde Salpeter und saures schwefelsaures Kali zurückbleiben, denn die Schwefelsäure ist mehr geneigt saure, als neutrale Salze zu bilden.

$$2\,(KaO.\,NO_5) + 2\,(HO.\,SO_3) = KaO.\,NO_5 + (KaO.\,SO_3 + HO.\,SO_3) + HO.\,NO_5.$$

salpetersaures Kali, Schwefelsäurehydrat, salpetersaures Kali, saures schwefelsaures Kali, Salpetersäurehydrat.

$$2\,(KaO.\,NO_5) + 4\,(HO.\,SO_3) = 2\,(KaO.\,SO_3 + HO.\,SO_3) + 2\,(HO.\,NO_5).$$

Bei Anwendung der letztern Verhältnisse ist keine sehr hohe Temperatur nöthig, es wird also wenig Untersalpetersäure gebildet, das Product ist weniger gelb, und es wird der ganze Salpeter zersetzt.

Auf diese Weise erhält man das Acidum nitricum crudum.

Da aber einerseits der gewöhnliche Salpeter immer etwas Kochsalz enthält, somit durch die Einwirkung der Schwefelsäure etwas Salzsäure gebildet wird, anderseits leicht etwas Schwefelsäure überspritzt und sich so dem Destillate beimengt, so ist eine Reinigung des Productes nöthig, um daraus Acidum nitricum concentratum purum zu gewinnen.

Zu diesem Behufe destillirt man die rohe Salpetersäure mit $^1/_{24}$ ihres 83.
Gewichts Salpeter und versetzt das Destillat so lange mit einer Auflösung des salpetersauren Silberoxydes bis kein weisser Niederschlag mehr ent-

steht, welcher Niederschlag Chlorsilber ist, da Salzsäure (HCl) mit dem Silbersalze Chlorsilber gibt.

$$HCl + AgO.\ NO_5 = AgCl + HO.\ NO_5.$$

Die verunreinigende Schwefelsäure wird, wie aus dem Vorigen leicht zu begreifen, vom Salpeter zurückgehalten.

Man lässt das Chlorsilber gehörig sedimentiren, giesst davon die Flüssigkeit ab, und vermischt sie so lange mit destillirtem Wasser, bis sie das specifische Gewicht von 1,300 zeigt, bewahrt selbe dann in einer Flasche mit gut schliessendem Glasstöpfel auf.

Was die Darstellung der rauchenden Salpetersäure anbelangt, so ist zu bemerken, dass man sie durch Destillation gleicher Aequivalente Salpeter und Schwefelsäure erhält.

---

84. In concentrirtem oder wenig verdünntem Zustande ist die Salpetersäure ein sehr ätzendes Gift, sie zerstört die organischen Gebilde und färbt sie gelb, sie erregt in den mit ihr in Berührung kommenden Organen heftige Entzündung und Brand, oder Verschwärung, und wird in beiden Fällen zur todbringenden Potenz. In kleiner Gabe durch längere Zeit einverleibt untergräbt sie die vegetative Thätigkeit und führt unter Abzehrung zum Tode.

Die besten Gegenmittel sind doppelt kohlensaures Natron und weisse Magnesia, weil sie unter Abgabe von Kohlensäure mit der Salpetersäure lösliche, unschädliche Salze bilden. Die Folgen einer solchen Vergiftung als Entzündung u. dgl. beseitigt ein ordentliches Heilverfahren.

85. Freie Salpetersäure lässt sich an den oben angeführten Eigenschaften erkennen. In Salzen weiset man sie dadurch nach, dass man die Substanz mit Schwefelsäure und rein gescheuertem Kupferbleche behandelt; ist Salpetersäure zugegen, so entwickeln sich die Dämpfe der Untersalpetersäure. Die Erklärung dieses Vorganges liegt auf der Hand, wenn man sich das bisher Gesagte gut eingeprägt hat. Erhitzt man eine mit Schwefelsäure versetzte Probe mit Indigolösung, so entsteht bei Gegenwart von Salpetersäure eine gelbe Färbung. Salpetersaure Salze haben die Eigenschaft, auf glühende Kohlen geworfen, zu verpuffen.

---

86. **Anwendung**, und zwar eine sehr ausgedehnte erleidet dieser Körper in der Chemie, Pharmacie, Medicin und Technik. In der Medicin innerlich gegen Syphilis, gewisse Leberkrankheiten, u. dgl., äusserlich zu Waschungen, z. B. bei chronischen Exanthemen. Als Desinfectionsmittel in Form von Räucherungen, zu denen sich aber die Untersalpetersäure, da sie organische Substanzen weit heftiger angreift, viel besser schickt. Man verschafft sich selbe, wenn man in einem offenen Glase Kupferplatten mit verdünnter Salpetersäure übergiesst, wo das sich bildende Stickoxydgas mit dem atmosphärischen Sauerstoff Untersalpetersäure bildet.

---

87. Anhangsweise wollen wir noch, da wir eben eine Säure betrachtet haben, von der **Sättigungscapacität** sprechen. Hierunter versteht man diejenige Menge Sauerstoffes, welche in der Base enthalten sein muss, um mit 100 Theilen der Säure ein neutrales Salz zu bilden. So z. B. ist die Sättigungscapacität der Salpetersäure = 14,81; denn 100 Theile Salpetersäure enthalten 74,07 Theile Sauerstoff. In den neutralen salpetersauren Salzen beträgt die Menge des Sauerstoffes der Säure genau das fünffache der Menge des Sauerstoffes der Base, es bedürfen also 100 Theile Salpeter-

säure genau eine solche Menge Base, die $\frac{74,07}{5}$ also = 14,81 Theile Sauerstoff enthält. Ebenso findet man die Sättigungscapacität der Schwefelsäure = 20, die der Kohlensäure = 36,3 u. s. f.

Zur Feststellung der Atomgewichte, namentlich organischer Körper, gehört die genaue Kenntniss der Sättigungscapacität.

---

Stickstoff und Wasserstoff verbinden sich in vier Verhältnissen, nämlich zu: 88.

| | |
|---|---|
| Imid . . . . | HN |
| Amid . . . | $H_2N$ |
| Ammoniak . | $H_3N$ |
| und Ammonium . | $H_4N$. |

Die beiden ersten Körper kommen hauptsächlich in den organischen Verbindungen vor, daher ihre Betrachtung der organischen Chemie anheimfällt. Isolirt wurden sie bis jetzt noch nicht. Einige anorganische Verbindungen, z. B. der sogenannte weisse Präcipitat enthalten Amid.

Das Ammoniak, von dem gleich hier die Rede sein soll, ist ein basischer Körper, das Ammonium ein zusammengesetztes Metall, daher von ihm unter den Metallen, sonderlich unter den Alkalimetallen gehandelt werden wird.

---

## Ammoniak: $HN_3$.

Syn. Ammonia, Alkali volatile, flüchtiges oder thierisches Laugensalz.

Geschichte. Plinius schon wusste von dem Geruche, der entsteht, wenn man Kalk mit Nitrum (der Alten) mischt. Black unterschied 1756 Ammoniak von seiner kohlensauren Verbindung, Scheele ermittelte den Stickstoff darin und Priestley stellte es zuerst gasförmig dar, ermittelte seine Zusammensetzung und nannte es alkalische Luft.

Vorkommen. In sehr geringer Menge in der Luft, im Regenwasser, in der Luft der Cloaken, in der über anderweiten faulenden organischen Stoffen, z. B. über Schlachtfeldern, Schindangern, Kirchhöfen, Dunghaufen, u. s. w., in vielen pflanzlichen und einigen thierischen Säften. Es entsteht bei der Fäulniss des Harnstoffs, der eiweissartigen Körper und ihrer Abkömmlinge, im Thier- und Pflanzenorganismus als Umsetzungsproduct der histogenetischen Stoffe (zumeist in pathologischen Zuständen), entsteht auch durch trockene Destillation stickstoffhaltiger Körper, u. s. w.

Eigenschaften. Das Ammoniakgas ist ein farbloses, sehr stark, 89.
und zwar ungemein stechend, riechendes Gas, reizt die Schleimhäute sehr, hat einen stark alkalischen Geschmack, eben solche Reaction und wird durch Druck, oder Kälte von — 40° C., zu einer farblosen, wasserhellen, sehr flüchtigen Flüssigkeit comprimirt. Bei noch grösserer Kälte wird die Flüssigkeit zu einem krystallinischen, bei — 75° schmelzenden Körper. Wasser nimmt bei gewöhnlicher Temperatur fast ein Drittel seines Gewichtes von diesem Gase auf. Lässt man durch Ammoniakgas den elektrischen Funken schlagen, so wird der dem Funken nächste Theil des Gases in seine Bestandtheile zerlegt. Durch glühende Röhren geleitet, zerfällt es in Stickstoff und Wasserstoff. Es unterhält das Athmen nicht, sondern wirkt eingeathmet als ätzendes Gift. — Lässt man Ammoniakgas aus einer sehr feinen Spitze in Sauerstoffgas strömen und zündet es dann an, so verbrennt es zu Wasser unter Abscheidung von Stickstoff.

Ein Gemenge von Ammoniakgas und Sauerstoff oder Stickoxydul verpufft, wenn es elektrisirt wird. Durch Chlor wird es unter Feuererscheinung zersetzt, ebenso durch Brom und Jod. Mit Säuredämpfen zusammengebracht bildet es weisse Nebel.

In Verbindung mit 1 Aeq. Wasser bildet es das Oxyd des Ammoniums: das Ammon, und in diesem Zustande erst repräsentirt es eine Base.

Darstellung. Durch Erhitzen eines Gemenges von Salmiak (der aus Ammonium und Chlor besteht und $H_4$ NCl bezeichnet wird) und Aetzkalk (CaO), Leiten des sich entwickelnden Gases durch Röhren die Kalihydrat enthalten, und Auffangen desselben über Quecksilber.

Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung:

$$H_4 N Cl + CaO = CaCl + H_3 N + HO.$$

Chlorammonium Kalk Chlorcalcium Ammoniak Wasser.

Das gebildete Chlorcalcium bleibt in der Retorte und das Wasser wird vom Kalihydrat zurückgehalten.

Anwendung erleidet dieser Körper meist in seiner wässerigen Lösung, von der gleich die Rede sein soll, in der Chemie, Pharmacie, Medicin und Technik.

---

90. Das Ammoniak gehört zu den ätzenden Giften. Eingeathmet bringt es Entzündung der Schleimhäute der Luftwege, oder in grossen Quantitäten und rasch, den Tod durch Erstickung hervor. Auf der Haut bringt es Entzündung und Blasenbildung zu Stande. Bei Vergiftungen mit diesem Körper zeigten sich stets Convulsionen, woraus hervorgeht, dass es auf das Nervensystem einwirkt. Letzteres wird auch dadurch bewiesen, dass Ammoniak bei Ohnmachten, Epilepsie, bei der Vergiftung mit Blausäure und der Asphyxie kräftig das Nervenleben anflammt.

Ammoniak wird an seinem Geruche, an der Eigenschaft mit Säuredämpfen Nebel zu bilden, feuchtes Curcumapapier zu bräunen, in Salzsäure gelöst mit Platinchloridsolution einen gelben Niederschlag (Platinsalmiak) zu geben, der beim Erhitzen reines Platin zurücklässt, erkannt.

In Verbindungen weiset man es dadurch nach, dass man die fragliche Substanz mit Aetzkalk, Aetzkali, oder Aetznatron erhitzt, wobei sich Ammoniakgas entwickelt, das an den eben erwähnten Eigenschaften zu erkennen ist.

---

91. Officinell sind:

Ammonia pura liquida. (Pharm. austr. et boruss.)

Syn. Spiritus salis ammoniaci causticus, Liquor ammonii caustici, reines flüssiges Ammoniak, ätzender Salmiakgeist, Aetzammoniakflüssigkeit.

Enthält in 100 Theilen 10 Theile wasserfreies Ammoniak.

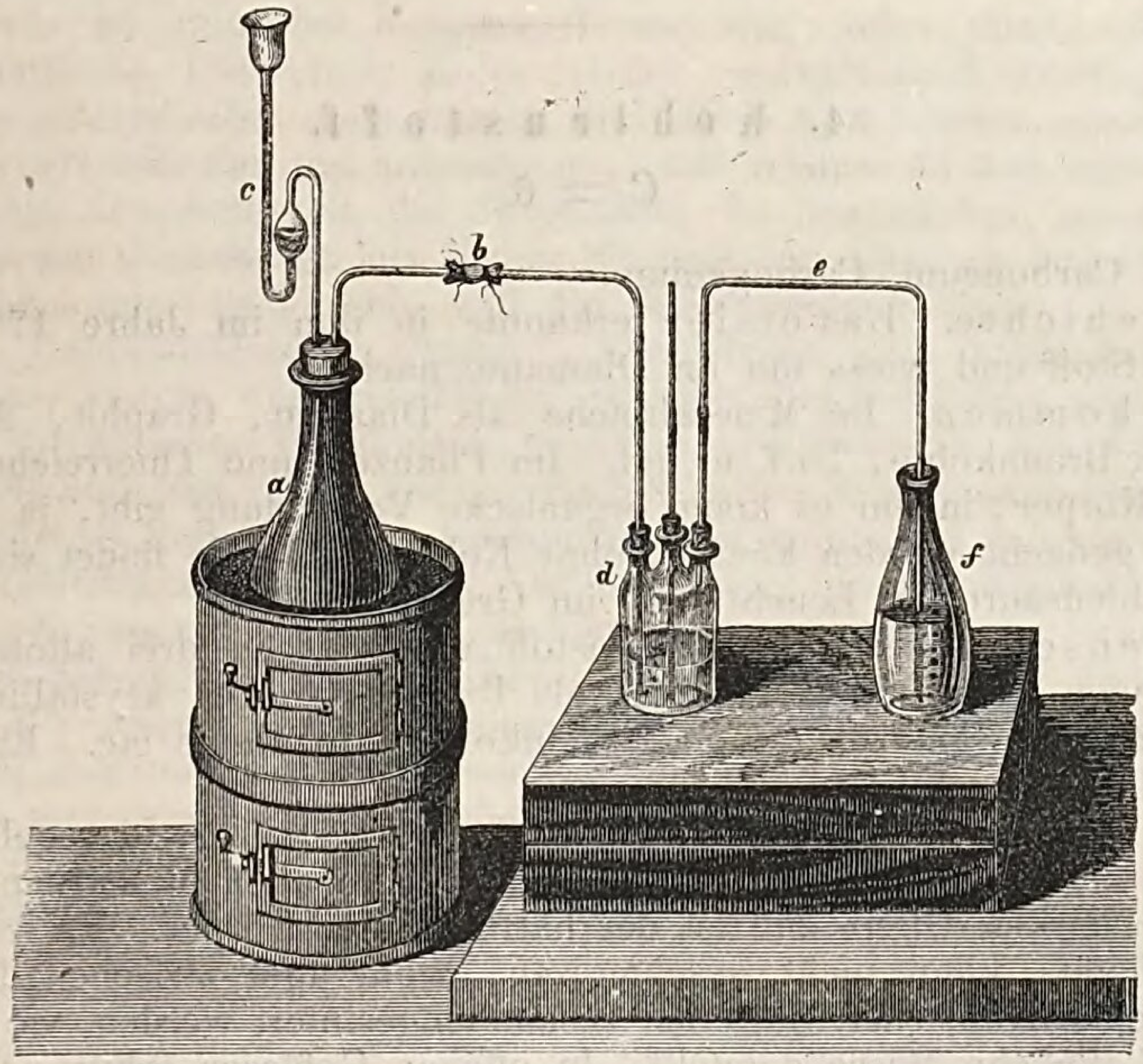
Eigenschaften. Farblose Flüssigkeit von den Eigenschaften des Ammoniakgases, ist sehr flüchtig, siedet um so eher, je mehr sie Ammoniak enthält, lässt sich mit Wasser und Weingeist in jedem Verhältnisse mischen, und ist ohne Rückstand flüchtig. Bei — 40° C. krystallisirt sie in langen, farblosen, glänzenden Nadeln.

Der officinelle Salmiakgeist muss farblos sein, nicht brenzlich riechen, von 0,960 specifischem Gewichte sein, sich ohne Rückstand verflüchtigen, nicht durch Kalkwasser getrübt (Kohlensäure) und nicht durch Oxalsäure präcipitirt werden (Kalk). Enthält die Flüssigkeit Schwefelsäure, so erzeugen, nachdem sie durch Salpetersäure oder Essigsäure neutralisirt wurde,

lösliche Barytsalze einen weissen Niederschlag, enthält sie Salzsäure, so erzeugt die mit Salpetersäure neutralisirte Flüssigkeit mit einer Lösung des salpetersauren Silberoxydes einen weissen, käsigen Niederschlag. Durch Schwefelwasserstoff darf keine Fällung entstehen, denn sonst wären schwere Metalle vorhanden.

Darstellung. Das Ammoniakgas wird, wie oben angegeben bereitet, und zwar nimmt man diess in einer eisernen Flasche a Fig. 5, die in

Fig. 5.




einem Ofen steht, vor. Zu diesem Behufe gibt man ein Gemenge von gleichen Theilen gepulverten Salmiak und Aetzkalk (der zuvor mit Wasser gelöscht wurde, und ein etwas feuchtes Pulver bestens darzustellen hat) in die Flasche, die ein Sicherheitsrohr c und ein Gasleitungsrohr b in der Mündung eingekittet enthält.

Das sich entwickelnde Ammoniakgas wird in der kleinen, wenig Wasser enthaltenden, Woulff'schen Flasche d gewaschen, daraus durch die Röhre e in die destillirtes Wasser enthaltende Flasche f geleitet, wo es zum allermeisten absorbirt wird. Ist (nach Beendigung der Operation) das spec. Gew. der Flüssigkeit in der Flasche f kleiner als oben angegeben, so ist so lange destillirtes Wasser hinzuzusetzen, bis bewusstes spec. Gew. resultirt.

Anwendung. In der Medicin äusserlich als Aetzmittel, dann als Riechmittel bei Ohnmachten, innerlich stets im verdünnten Zustande. Ferner in der Chemie, Pharmacie und Technik.

### Liquor ammonii caustici Dzondii. (Pharm. boruss.)

Syn. Spir. ammon. caust. Dzondii.

Wird erhalten, wenn man Ammoniakgas von höchst rektificirtem Weingeiste absorbiren lässt. Ist eine farblose, ammoniakalisch-alkoholisch

riechende Flüssigkeit, die sich in der Hitze ohne Rückstand verflüchtigt, von 0,808 bis 0,810 specifischem Gewichte ist und in 100 Theilen 10 Theile wasserfreien Ammoniaks enthält.

(Ein sehr entbehrliches Präparat, das man sich wenn nöthig durch Zusammenmischen von Liquor ammonii caustici mit Weingeist leicht bereiten kann.)

NB. Vom flüchtigen Linimente unter den Seifen vom lavendelölhaltigen und anisölhaltigen Salmiakgeiste unter ätherischen Oelen.

---

## 4. Kohlenstoff.

C = 6.

92. Syn. Carboneum, Carbogenium.

Geschichte. Lavoisier erkannte in ihm im Jahre 1781 einen einfachen Stoff und wiess ihn im Diamante nach.

Vorkommen. Im Mineralreiche als Diamant, Graphit, Anthracit, Steinkohle, Braunkohle, Torf, u. dgl. Im Pflanzen- und Thierreiche ein nie fehlender Körper, indem es keine organische Verbindung gibt, ja eine solche nicht gedacht werden könnte, ohne Kohlenstoff. Er findet sich ferner in der Kohlensäure, im Leucht- und im Grubengase.

Eigenschaften. Der Kohlenstoff erscheint in drei allotropischen Modificationen, nämlich krystallisirt als Diamant ($\alpha$ C), krystallinisch als Graphit ($\beta$C) und amorph ($\gamma$C) als Steinkohle, Holzkohle etc. Er ist also dimorph und amorph.

Der Diamant ist reiner Kohlenstoff. Er krystallisirt in regelmässigen Oktaëdern und Triakis-Octaëdern, ist unlöslich in allen Menstruen, besitzt einen sehr starken Glanz und ist der härteste aller Körper. Er leitet nicht die Electricität, kann nicht geschmolzen, wohl aber zwischen den Polen sehr starker galvanischer Batterien zusammengesintert werden, wo er dann eine Coak ähnliche Masse darstellt. In offenen Gefässen erhitzt, verbrennt er in der Weissglühhitze zu Kohlensäure, durch Schmelzen mit Salpeter, oder durch Erhitzen seines Pulvers mit Chromsäure wird er ebenfalls zu Kohlensäure oxydirt.

Im Sauerstoffgase erhitzt verbrennt er, was auch geschieht, wenn man ihn (pulverisirt) vor dem Löthrohre erhitzt.

Der Diamant ist nicht auf plutonischem, sondern auf neptunischem Wege entstanden, er ist Zersetzungsproduct der Vegetabilien, wofür die mikroskopische Untersuchung seiner Asche *) und der Umstand sprechen, dass er bei Luftzutritt in sehr hoher Temperatur verbrennt, bei Luftabschluss in solcher Temperatur nicht als Diamant bestehen kann, sondern sich in eine andere Modification des Kohlenstoffes umwandelt.

Sein specifisches Gewicht wurde zu 3,5 gefunden. — Er kann künstlich nicht dargestellt werden.

93. Der Graphit (Graphites, Plumbago, Wasserblei, Reissblei), ist niemals ganz reiner Kohlenstoff, sondern enthält immer mineralische Beimengungen, als Eisenoxyd, Kieselsäure, Thonerde, Manganoxyd, Kalksalze, u. dgl. Er krystallisirt, wiewohl sehr selten, in sechsseitigen Tafeln, findet sich aber meist krystallinisch, wo er undurchsichtige, metallglänzende,

---

*) $^1/_{10}$ % hinterlässt er immer beim Verbrennen.

schwarzgraue, abfärbende Plättchen darstellt, die sich schlüpfrig anfühlen, in keinem Menstruum lösen, bei den grössten Hitzegraden beständig sind, erhitzt, im Sauerstoffgase weit schwieriger als Diamant verbrennen, sich im schmelzenden Eisen, wie Kohlenstoff überhaupt, auflösen und bei dessen Erkalten herauskrystallisiren. Graphit ist ein guter Leiter der Wärme und Electricität; sein specifisches Gewicht schwankt zwischen 1,8 bis 2,28; er schmilzt erst vor dem Knallgasgebläse und wird durch schmelzenden Salpeter zu Kohlensäure oxydirt.

Kann erhalten werden, wenn man schmelzendem Eisen recht viel Kohle zusetzt; beim Erkalten scheidet sich Graphit ab.

Kohle ist amorpher Kohlenstoff, der aber immer fremde Stoffe bei- 94.
gemengt enthält. Die reinste Kohle ist der ausgeglühte Kienruss.

Man unterscheidet noch immer drei Arten von Kohle, nämlich mineralische, vegetabilische und animalische, und rechnet zu den mineralischen den Graphit, den Anthracit, die Steinkohle, die Braunkohle, zu den vegetabilischen die Glanzkohle, die Holzkohle und den Torf, zu den thierischen die Knochenkohle, die Fleisch- und die Badeschwammkohle.

Der Hauptunterschied zwischen pflanzlichen und thierischen Kohlen ist der, dass erstere wasserstoffhaltig, letztere stickstoffhaltig sind.

Die organischen Substanzen bestehen grösstentheils aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, viele enthalten neben diesen auch Stickstoff, u. dgl. Unterwirft man sie der trockenen Destillation, so entweichen ganze Reihen gasförmiger und flüssiger Verbindungen, die aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, u. s. f. bestehen und es bleibt der grösste Theil des in der Substanz enthaltenen Kohlenstoffs zurück, der in vielen Fällen die Form des ursprünglichen Körpers beibehalten hat. Ebenso bleibt Kohle nach jeder Verbrennung organischer Stoffe im Rückstande, die natürlich immer die mineralischen Bestandtheile des Körpers beigemengt enthält.

Der Torf entsteht durch eine Art langsamer Verbrennung, welche Vegetabilien in Berührung mit stehenden Wässern unter Einfluss der Luft erleiden. Er enthält neben Kohlenstoff bituminöse Körper und Mineralsubstanzen und liefert bei der trockenen Destillation brennbare, meist aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehende Körper und Kohle.

Der Anthracit ist fast reiner Kohlenstoff und gehört den ältesten Formationen an; die Steinkohle und Braunkohle, die bituminöse Körper, Schwefeleisen u. dgl., enthalten, gehören jüngern Formationen an, und zwar ist die letztere jünger als erstere. Alle diese Kohlen entstanden durch die langsame Verbrennung der vorweltlichen Hölzer unter der Erde; je weiter diese Verbrennung vorgeschritten, desto weniger gewahrt man die Structur des Holzes, so der Anthracit bei dem diese Structur nicht mehr wahrzunehmen ist; bei den Braunkohlen hingegen sieht man sie sehr deutlich.

Coaks sind die Ueberbleibsel von der trockenen Destillation der Steinkohle, sind nichts anderes als zusammengesinterte Mineralkohle.

Die nun folgenden Kohlen heissen, im Gegentheile zu besprochenen, 95.
poröse Kohlen. Sie bieten viele sehr interessante physikalische Eigenschaften dar, die unsere Aufmerksamkeit im hohen Grade fesseln.

Die Holzkohle, die bekanntlich die Structur des Holzes hat und in eine weiche und harte unterschieden wird, absorbirt z. B. 35 Volumprocente Kohlensäure, 90 Ammoniak. Sie nimmt ferner alle Riechstoffe, Gase und Dämpfe auf, die sie hartnäckig zurückhält und erst beim Erhitzen abgibt. Die Lösungen von Farbstoffen gehen durch Kohle filtrirt farblos hindurch; ebenso nimmt sie Bitterstoffe, die Gase faulender Körper u. A. m. auf; ist daher ein vortreffliches Mittel zum Filtriren faulen Wassers.

Im noch höhern Grade besitzt diese Eigenschaften die Thierkohle,

die desshalb auch in der Kunst eine sehr ausgedehnte Anwendung erleidet. Sollen Kohlen diese Eigenschaften in grossem Maasse zeigen, so ist es nöthig sie vorher auszuglühen.

Im reinen Zustande ist die Kohle geschmack- und geruchlos, glänzt matt, ist in allen Flüssigkeiten als solche unlöslich, in verschlossenen Gefässen erhitzt feuerbeständig und unschmelzbar; mit Salpeter oder andern oxydirenden Substanzen geschmolzen wird sie zu Kohlensäure, in offenen Gefässen erhitzt verbrennt sie bei wenig Luftzutritt zu Kohlenoxydgas, bei viel Luft zu Kohlensäure. Sie ist ein schlechter Leiter der Wärme und Electricität, wird aber in verschlossenen Gefässen erhitzt zum guten.

In sehr starker Hitze, z. B. im Focus grosser Brennspiegel sintert sie zusammen, ohne zu schmelzen.

Wasserdämpfe werden von der Kohle in sehr bedeutender Menge absorbirt, daher man Kohlen in trockenen Orten aufzubewahren hat.

Die poröse Kohle ist ein desinficirendes Mittel und zeigt sich von Nutzen in Krankensälen, überhaupt an solchen Orten, wo die Luft mit schädlichen Gasen, Dämpfen und Partikeln geschwängert ist.

Die Zuckerkohle ist frei von Salzen und besteht, gut ausgeglüht nur aus Kohlenstoff.

Der Glanzruss (Fuligo splendens) enthält zwar keine mineralischen Bestandtheile, dagegen Producte der trockenen Destillation, als Naphthalin, Kreosot, namentlich wird er des Gehaltes an Kreosot wegen zur Schnellräucherung des Fleisches benutzt.

Die Knochenkohle enthält Stickstoff und die feuerbeständigen Salze der Knochen, mit ihr kommt die Fleischkohle überein, die aber bedeutend weniger Kalksalze enthält.

Die Kohle hat auch die Eigenschaft die Fäulniss aufzuhalten, oder doch wenigstens sehr zu verlangsamen, sie begünstigt das Keimen der Pflanzen und reducirt in der Hitze sauerstoffhaltige Verbindungen; glüht man z. B. Bleioxyd mit Kohle, so ist:

$$\underset{\text{Bleioxyd}}{PbO} + \underset{\text{Kohle}}{C} = \underset{\text{Blei}}{Pb} + \underset{\text{Kohlenoxydgas.}}{CO.}$$

96. Darstellung. Im Grossen wird die Holzkohle in den sogenannten Meilern erhalten. Es wird hierbei das Holz in Haufen geschlichtet, angezündet und verbrannt, und die rückständige glühende Kohle vor dem Luftzutritte gewahrt. Die Thierkohle erhält man durch trockene Destillation der Knochen, Hörner, Hufe, Klauen, des Fleisches, der Sehnen u. dgl.

Chemisch reinen Kohlenstoff kann man dadurch erhalten, dass man schweres Kohlenwasserstoffgas mit Chlorgas mengt und dem Gemenge eine Flamme nähert, es scheidet sich Kohlenstoff als Russwolke aus; denn:

$$\underset{\text{Schweres Kohlenwasserstoffgas}}{C_4H_4} + \underset{\text{Chlor}}{4\,Cl} = \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure}}{4\,HCl} + \underset{\text{Kohlenstoff.}}{4\,C.}$$

Anwendung. Diamant als Schmuckstein und zum Zerschneiden des Glases. Graphit in der Heilkunde, Pharmacie und Technik, in letzterer als Ofenschwärze. Die Kohlensorten als Brennmaterial, zur trockenen Destillation behufs der Leuchtgas- und Theergewinnung, als desinficirendes und Reductionsmittel, in der Heilkunde innerlich und äusserlich, ferner in der Chemie als Unterlage bei den Löthrohrproben.

97. Officinell sind folgende Kohlen:

### Graphites. (Pharm. austr.)

Syn. Plumbago.

Zu medicinischen und pharmaceutischen Zwecken wird er gereinigt und heisst dann:

### Graphites elutriatus. (Pharm. austr.)

Syn. Plumbago elutriata, geschlämmter Graphit.

Wird durch einfaches Schlämmen des gemeinen Graphites erhalten und stellt ein sehr fein anzufühlendes, mattglänzendes, grauschwarzes Pulver von den oben angegebenen Eigenschaften dar.

### Carbo ligni depuratus. (Pharm. austr.)

Syn. Carbo praeparatus (Pharm. boruss.), gereinigte Holzkohle, Pflanzenkohle.

Wird erhalten, wenn man gepulverte Fichtenkohle mit Wasser auskocht, dann vom Wasser befreit, ausglüht, und in gut schliessenden Gefässen aufbewahrt. Ist ein glänzendes, feines Pulver, ob gedachter Eigenschaften.

### Carbo ossium. (Pharm. austr.)

Syn. Cornu cervi ustum nigrum, Ebur ustum, Spodium, Knochenkohle, schwarzgebranntes Hirschhorn, Beinschwarz, Spodium.

Wird durch trockene Destillation der Knochen etc., in den Fabriken im Grossen gewonnen, zu Arzneigebrauche aber mit Wasser öfter gewaschen.

### Carbo spongiae. (Pharm. austr.)

Syn. Spongia usta, Spongia marina tosta, Badeschwammkohle, gebrannter oder gerösteter Meerschwamm.

Enthält Jod- und Bromverbindungen, daher seine Wirksamkeit.

Wird durch Rösten des von allen Steinen und Sand befreiten, aber durchaus nicht gewaschenen, Badeschwammes gewonnen.

Ist ein braunschwarzes Pulver, das durch Glühen des Brom- und Jodgehaltes verlustig geht und dann unwirksam wird.

---

Anwendung erleidet der Kohlenstoff in der Medicin sehr selten innerlich, häufiger dagegen äusserlich als desinficirendes, antiseptisches und Geruch zerstörendes Mittel, als Streupulver auf Wunden, zu Zahnpulvern, etc. In der Chemie ein vortreffliches Reductionsmittel.

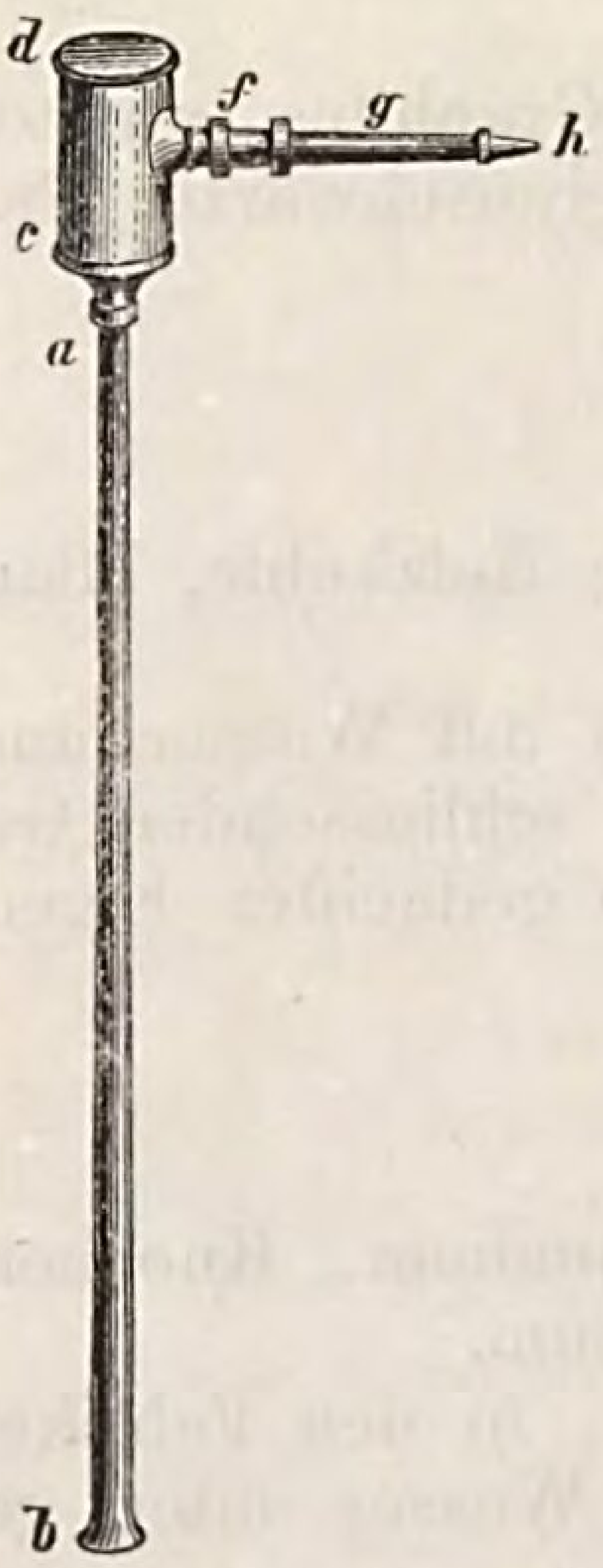
98.

### Einiges über das Löthrohr.

Das Löthrohr (Tubus ferruminatorius) wurde in seiner rohesten Form schon seit Jahrhunderten von den Technikern zum Löthen gebraucht, von dem schwedischen Bergrathe Swab, der zu Anfang des 18. Jahrhunderts lebte, zuerst in die Chemie und Mineralogie eingeführt, von Cronstedt, Engeström, Bergmann, Hjelm und Gahn verbessert und von ihnen die Löthrohrprobirkunst erweitert. Berzelius, Harkort und Plattner erwarben sich die meisten Verdienste um diese Kunst.

Seine Anwendung gründet sich auf die intensivere Hitze, welche entwickelt wird, wenn man durch die Kerzen- oder Spiritusflamme einen Luftstrom gehen lässt. Hierbei findet eine lebhafte Verbrennung des Brennmateriales Statt, weil der Sauerstoff die Flamme durchdringt und so mit den brennbaren Gasen allenthalben in Berührung kommt, woraus die Entwickelung grosser Hitze sehr leicht zu erklären.

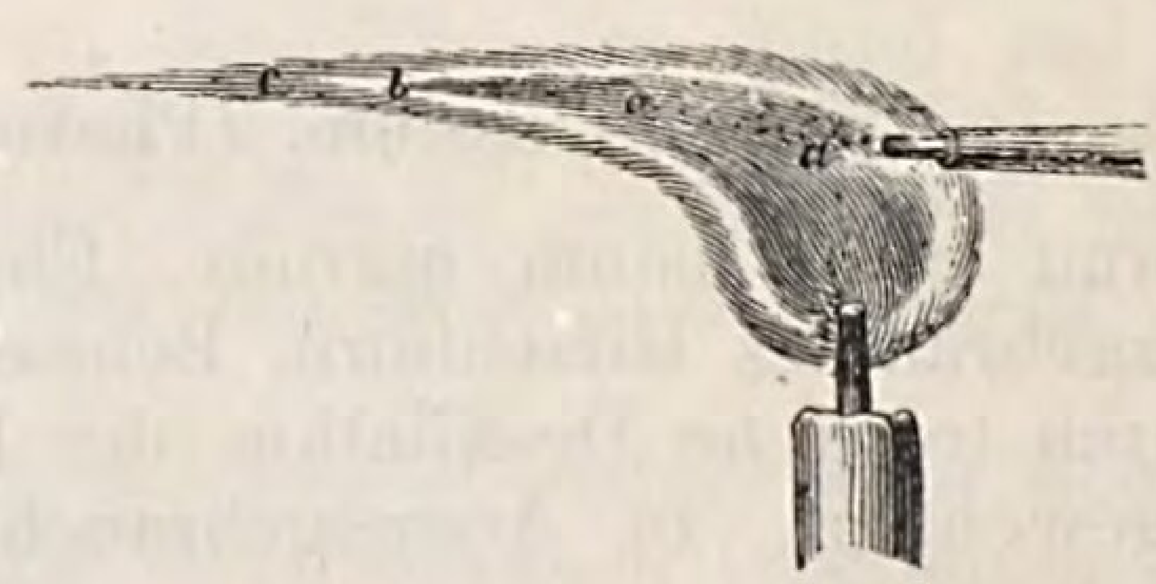
Fig. 6.




Das Löthrohr (Fig. 6) besteht aus einer geraden cylindrischen Röhre a b, die mit einem ebenfalls cylindrischen Windkessel c d, der auch zum Ansammeln der Feuchtigkeit dient, verbunden ist, welch letzterer ein Ansatzrohr f, das mit dem Ausströmungsrohre g in Verbindung steht, enthält; h ist ein auf g geschraubter Ansatz von Platin, der eine sehr feine Oeffnung hat.

Bläst man nun in die Flamme z. B. einer Spirituslampe, so erscheint sie in zwei Formen, nämlich als innere, gelbe, leuchtende, oder Reductionsflamme a b und als äussere, blaue, wenig leuchtende oder Oxydationsflamme c (Fig. 7). Die Reductionsflamme enthält glühende brennbare Gase, sie entzieht Körpern, die hinein gebracht werden Sauerstoff, reduzirt sie also. Die Oxydationsflamme hingegen enthält überschüssigen Sauerstoff, gibt diesen an dahin gebrachte Körper ab und oxydirt sie demnach.

Fig. 7.



Die Körper werden vor dem Löthrohre meist auf Holzkohle erhitzt, indess geschieht diess je nach Art der Körper, u. dgl. auch auf dem Oehre eines Platindrahtes, auf dem Platinbleche, dem Platinlöffel und zwischen den Spitzen der Löthrohrzange, ferner in Glaskölbchen und Glasröhrchen.

Es ist das Löthrohr ein in der Chemie und Mineralogie unentbehrliches Instrument, dessen Gebrauch und Handhabung am besten im chemischen Laboratorium erlernt wird.

Neben den grössern Werken von Berzelius und Plattner empfiehlt sich besonders:

Scheerer, Löthrohrbuch. Braunschweig 1851. Vieweg.
In 2. Aufl. Ebendaselbst 1857.

---

99. Kohlenstoff verbindet sich mit Sauerstoff in sieben Verhältnissen, nämlich zu

| | | |
|---|---|---|
| | Kohlenoxyd . . | $CO$ |
| | Kohlensäure . . | $CO_2$ |
| | Oxalsäure . . . | $C_2O_3$ |
| | Mesoxalsäure . . | $C_3O_4$ |
| | Rhodizonsäure . | $C_3O_5$ |
| | Honigsteinsäure . | $C_4O_3$ |
| und | Krokonsäure . . | $C_5O_4$ |

Die ersten zwei werden in der anorganischen, die übrigen fünf in der organischen Chemie erläutert.

---

## Kohlenoxyd: CO.

Syn. Oxydum Carbonei, Kohlenoxydgas, Kohlenstoffoxyd.

Geschichte. Im Jahre 1799 von Pristley entdeckt, seine Wesenheit von Cruikshank, Clement und Desormes 1801 erforscht.

Vorkommen. Es findet sich in der Natur nicht vor. Entsteht stets, wenn Kohlen bei sparsamen Luftzutritte glühen, oder wenn man gewisse Metalloxyde mit Kohle erhitzt.

Eigenschaften. Das Kohlenoxyd ist ein permanentes, farb-, geruch- und geschmackloses Gas, wird vom Wasser in sehr geringer, von einer Auflösung von Kupferchlorür in Ammoniak in grosser, von einer Lösung des Chlorkupfers in Salzsäure dagegen in grösster Menge absorbirt. Sein specif. Gewicht = 0,940. Es unterhält weder das Athmen, noch das Verbrennen, ist aber selbst brennbar und verbrennt an der Luft mit blauer Flamme zu Kohlensäure. Mit Sauerstoff oder atmosphärischer Luft gemengt und angezündet, verpufft es heftig. Mit Kalium verbindet es sich bei gelinder Erhitzung, erhitzt man dagegen stark, so bildet sich Kali und schwarze Kohle wird abgeschieden; denn:

$$Ka + CO = KaO + C.$$

Mit Chlor gemengt dem Sonnenlichte ausgesetzt bildet es das Phosgengas *) (COCl). Das Kohlenoxydgas äussert keine Reaction auf Pflanzenfarben und verhält sich indifferent.

Eingeathmet (wie diess geschieht wenn sich Töpfe mit glühenden Kohlen in geschlossenen Räumen befinden) verursacht es Schwindel, Kopfschmerz und Erbrechen, Schlafsucht und bei fortgesetztem Einathmen den Tod durch Stick- und Schlagfluss.

Dartellung. Durch Erhitzen von Oxalsäurehydrat $HO.\ C_2\ O_3$ mit 100.
concentrirter Schwefelsäure, Leiten des sich entwickelnden Gases durch Kalilauge und Auffangen im pneumatischen Apparate. Die Oxalsäure kann wasserfrei nicht bestehen, sie zerfällt, wenn ihr, wie diessfalls, das Wasser entzogen wird, wie folgt:

$$\underset{\text{Oxalsäurehydrat}}{HO.\ C_2\ O_3} = \underset{\text{Wasser}}{HO} + \underset{\text{Kohlenoxyd}}{CO} + \underset{\text{Kohlensäure.}}{CO_2}.$$

Die Kohlensäure wird von der Kalilauge absorbirt, das Kohlenoxyd sammelt sich in der Gasglocke an.

Anwendung medicinischer, pharmaceutischer oder technischer Art hat dieses Gas bislang noch nicht gefunden.

---

## Kohlensäure: $CO_2$.

Syn. Acidum carbonicum, Acidum aëricum, Aër fixus, Carbonsäure, 101.
Luftsäure, fixe Luft. Aeltere Namen: Gas sylvestre, Gas vinosum, Spiritus sylvestris, Gas musti, Gas vagum. Der Spiritus lethalis der Alten ist Kohlensäure.

Geschichte. In den ersten Jahren des 17. Saeculums von van Helmont entdeckt, 1757 von Blak untersucht, später von Bergmann als Säure erkannt, von Pristley in der Luft entdeckt und von Lavoisier im Jahre 1776 in ihre Bestandtheile zerlegt.

Vorkommen. In der atmosphärischen Luft, im Wasser, in allen

---

*) Von φῶς, Licht und γεννάω, ich erzeuge.

pflanzlichen und thierischen Säften; in Verbindung mit Basen als kohlensaure Salze sehr weit verbreitet im Mineral-, Pflanzen- und Thierreiche. Im freien Zustande auch in Kellern, alten Brunnen, einigen Höhlen, von denen die Dunsthöhle zu Pyrmont und die Hundsgrotte bei Neapel die merkwürdigsten sind.

Ungeheure Mengen von Kohlensäure entströmen den Vulkanen zur Zeit ihrer Thätigkeit, den Quellen, namentlich den Säuerlingen, werden bei der Fäulniss, Verwesung und Gährung gebildet; grosse Mengen werden auch durch die Verbrennung und den Athmungsprocess der Luft abgegeben. Unter der Einwirkung des Lichtes wird die Kohlensäure von den Pflanzen absorbirt, die sich ihres Kohlenstoffes bemächtigen und Sauerstoff exhaliren. Die ungeheure Menge von Kohlensäure, die in den früheren Perioden der Erdentwickelung in der Atmosphäre war, zudem die grosse Wärme, die der damals noch dünn bekrustete Erdball ausströmen liess, diess waren die Ursachen jener üppigen und colossalen Vegetation der Urwelt, deren Trümmer wir heute in den ungeheuern Steinkohlenmassen bewundern.

102. Eigenschaften. Die Kohlensäure ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses Gas, von schwachem, etwas säuerlichem Geruche und eben solchem, etwas prickelnden Geschmacke, sie ist vom 1,529 spec. Gewichte und röthet vorübergehend Lackmuspapier. Vorsichtig lässt sich das kohlensaure Gas aus einem Gefässe in das andere übergiessen, welche Erscheinung sich auf das grosse specif. Gewicht gründet. Kann weder das Athmen noch das Verbrennen unterhalten, ist auch selbst nicht brennbar. Eingeathmet, obgleich kein Gift, verursacht die Kohlensäure den Tod durch Stick- und Schlagfluss. Den Verdauungsorganen in nicht allzugrosser Menge zugeführt, regt sie selbe angenehm an, befördert die Resorption und den Appetit, und zeigt nicht die geringste giftige Einwirkung.

Vom Wasser wird die Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur zu gleichem, bei erhöhtem Drucke zu mehrfachem Volum aufgenommen (kohlensaures Wasser). Durch Kälte und Compression geht die Kohlensäure in eine farblose Flüssigkeit über, die auf die Haut gebracht eine Blase zieht, sehr rasch verdunstet und dabei, wenn diess in einer Flasche mit kleiner Oeffnung geschieht, eine solche Verdunstungskälte erzeugt, dass der zurückbleibende Theil zu einer schneeähnlichen Masse gefriert.

Durch eine glühende Röhre getrieben wird sie in Kohlenstoff und Kohlenoxyd, durch die Elektrisirung eben so zersetzt; von Kalilauge wird sie in grösster Menge absorbirt, ebenso durch Kalkwasser, aus dem sie ein weisses Pulver, kohlensauren Kalk ($CaO. CO_2$), niederschlägt, aus dessen Menge sich die Menge der Kohlensäure bestimmen lässt. Die beiden letzt erwähnten Substanzen dienen zur Entfernung der Kohlensäure aus Gasgemengen.

In den neutralen kohlensauren Salzen verhält sich der Sauerstoff der Säure zu dem der Base, wie 2 : 1.

103. Darstellung. Am reinsten durch Uebergiessen von Stücken des carrarischen Marmors (reiner kohlensaurer Kalk ($CaO. CO_2$)) mit reiner verdünnter Chlorwasserstoffsäure ($HCl$), minder rein durch Behandlung der Kreide mit gewöhnlicher Salzsäure.

| $CaO. CO_2$ | + | $HCl$ | = | $CaCl$ | + | $HO$ | + | $CO_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Kohlensaurer Kalk | | Salzsäure | | Chlorcalcium | | Wasser | | Kohlensäure. |

Die Operation wird am besten in dem Fig. 2 dargestellten Apparate vorgenommen. a ist eine Gasentbindungsflasche, in der man Kreide- oder Marmorstücke durch das Trichterrohr b mit verdünnter Salzsäure übergiesst; das sich entwickelnde Gas gelangt durch die Verbindungsröhre c in die Flasche d, allwo es durch eine kleine Menge Wasser gewaschen, und nachher

in einen pneumatischen Apparat geleitet wird. Wasserfrei erhält man das kohlensaure Gas, wenn man es gewaschen durch U Röhren, die Chlorcalciumstücke enthalten, gehen lässt und dann in einen trocknen Glascylinder leitet, so zwar, dass das Gasleitungsrohr dem Boden des Gefässes sehr nahe ist. Das specifisch schwerere Gas verdrängt bald die Luft aus dem Gefässe und nimmt allein den Raum ein.

Anwendung. Häufig in der Chemie. In der Pharmacie und Technik zur Darstellung der künstlichen Mineralwässer, des künstlichen Champagners und der moussirenden Wässer.

In der Medicin innerlich in den Brause- und Seidlitzpulvern, dem River'schen Tranke, dem Sodawasser, äusserlich als Bad. Vom Brause- und Seidlitzpulver, dem River'schen Tranke und dem Sodawasser unter den Alkalien und in der organischen Chemie.

Moussirende Getränke kann man sich sehr leicht in kleinen transportablen Gaskrügen (von Liebig construirt) darstellen, die in allen soliden Steingut- und Porzellanhandlungen zu haben sind.

---

In der anorganischen Chemie werden nur zwei Verbindungen des 104.
Kohlenstoffs mit Wasserstoff, althergebrachter Weise, betrachtet, die eigentlich streng genommen in das Gebiet der organischen Chemie gehören.

Es sind diess das

leichte Kohlenwasserstoffgas $C_2\ H_4$.
und das schwere „ $C_4\ H_4$.

---

## Leichtes Kohlenwasserstoffgas.

Empirische Formel $= C_2\ H_4$. Rationelle Formel $= (C_2\ H_3)\ H$.

Es ist die Wasserstoffverbindung des organischen Radicales Methyl: $C_2\ H_3$. (Siehe im organischen Theile.)

Syn. Methylwasserstoff, Methylol, Kohlenwasserstoff in minimo des Carbons, Wasserstoffsubcarburet, Sumpfgas, Grubengas, feuriger Schwaden, schlagendes Wetter.

Geschichte. Von Priestley zu Ende des vorigen Jahrhunderts entdeckt.

Vorkommen. Dieses Gas entströmt der Erde an vielen Stellen, namentlich da, wo Steinkohlenlager vorkommen, so z. B. ist das heilige Feuer von Baku brennendes Sumpfgas, es findet sich in Bergwerken, namentlich Kohlenwerken, in Höhlungen meist mit Luft gemischt und gibt so zu Explosionen bei Berührung mit den Lichtern der Bergleute Anlass. Die aus der Physik bekannte Davy'sche Sicherheitslampe verhindert solche Explosionen. Es entsteht auch bei der Fäulniss organischer Körper, namentlich in Sümpfen und kann daselbst in einer Flasche gesammelt werden, wenn man im Sumpfe mit einem Stocke wühlt, worauf viele Blasen dieses Gases erscheinen.

Eigenschaften. Farb-, geruch- und geschmackloses Gas permanent, ohne Reaction, nicht giftig, da es ohne Gefahr mit Luft gemengt eingeathmet werden kann, kann rein das Athmen und Verbrennen nicht unterhalten, ist selbst brennbar und verbrennt an der Luft mit wenig leuchtender, gelblicher Flamme zu Kohlensäure und Wasser. Sein specif. Gewicht $= 0{,}558$. Vom Wasser wird es in sehr geringer Menge absorbirt. Mit Luft oder Sauerstoffgas gemengt und angezündet, oder elektrisirt, explodirt

es und verbrennt zu Wasser und Kohlensäure. Mit Chlor gemengt dem Lichte ausgesetzt, entsteht heftige Explosion, es bildet sich Kohle und Chlorwasserstoffsäure ($C_2 H_4 + Cl_4 = 4HCl + C_2$). Durch eine weissglühende Röhre geleitet wird es in seine Bestandtheile zerlegt. Es soll rein eingeathmet Schwindel, Ohnmacht, selbst Asphyxie hervorbringen, soll aber nicht die Ursache der in sumpfigen Gegenden herrschenden Intermittenten sein.

105. Darstellung. Am reinsten durch Erhitzen eines Gemenges von essigsaurem Natron mit Natronhydrat (NaO. HO), [oder besser mit einem Gemenge von Natronhydrat mit Kalkhydrat (Aetznatronkalk)].

$NaO. (C_2 H_3) C_2 O_3) + (NaO. HO) = 2 (NaO. CO_2) + (C_2 H_3) H.$

Essigsaures Natron — Natronhydrat — Kohlensaures Natron — Methylwasserstoff.

Anwendung medicinischer oder pharmaceutischer Art hat es bisjetzt noch nicht erlitten. Bei der trockenen Destillation der Steinkohlen, besonders gegen Ende der Operation, wenn die Temperatur sehr hoch ist, entwickelt sich dieses Gas und mischt sich dem Leuchtgase bei, dessen Leuchtkraft es beeinträchtiget.

---

## Schweres Kohlenwasserstoffgas.

Empirische Formel = $C_4 H_4$. Rationelle Formel = $(C_4 H_3) H$.

Ist nach Kolbe die Wasserstoffverbindung des organischen Radicals Vinyl : $C_4 H_3$.

Syn. Vinylwasserstoff, Kohlenwasserstoff in maximo des Carbons, Wasserstoffpercarbonid, Leuchtgas, ölbildendes Gas, Aetherin, Aethylen, Elayl, Acetylwasserstoff.

Geschichte. Im Jahre 1795 von einer Gesellschaft holländischer Chemiker entdeckt und von ihnen ölbildendes Gas genannt, weil es sich mit Chlorgas zu einer ölartigen Flüssigkeit verbindet.

106. Vorkommen. Findet sich in der Natur nicht. Entsteht stets in grosser Menge bei der trockenen Destillation der Steinkohlen, des Holzes, u. dgl.

Eigenschaften. Farb- und geschmackloses, eigenthümlich riechendes Gas von 0,985 specifischem Gewichte. Es kann durch sehr grossen Druck und Kälte, obgleich schwer, zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet werden. Es unterhält das Athmen und Verbrennen nicht, ist aber selbst brennbar und verbrennt an der Luft mit stark leuchtender Flamme zu Wasser und Kohlensäure ($C_4 H_4) + O_{12} = 4 CO_2 + 4 HO$).

Wasser von gewöhnlicher Temperatur absorbirt dieses Gas zu 8 Volumprocent, ferner wird es von Schwefelsäure (durch welche man es aus Gasgemengen entfernen kann), Aether, Alkohol, Terpentinöl und Kochsalzlösung aufgenommen.

Durch eine glühende Röhre geleitet zerfällt es in sich abscheidende Kohle und in leichtes Kohlenwasserstoffgas ($C_4 H_4 = C_2 + C_2 H_4$).

Mit dem gleichen Volum Chlorgas gemengt bildet es eine ölartige Verbindung (Oel der holländischen Chemiker, wissenschaftlich: Vinylchlorür-Chlorwasserstoff, ($C_4 H_3$) Cl. HCl), woher der Name.

Eingeathmet bewirkt es Kopfschmerz, Schwindel, Betäubung, Schlafsucht und endlich Asphyxie. Es ist also für den Arzt als Schädlichkeit, die leider zu häufig vorkommt, von Bedeutung. Bei Nachlässigkeit des Schliessens der Leuchtgasbrenner in Zimmern entströmte schon häufig dieses Gas den Gasröhren und tödtete so sehr viele Menschen. Die besten Heilmittel für darin Verunglückte bestehen in Entfernung aus der schädli-

chen Atmosphäre, kalten Begiessungen, Bespritzungen und analeptischen Mitteln, neben einer darauf folgenden ordentlichen Kur.

Darstellung. Von der Darstellung dieses Gases im Grossen, behufs der Beleuchtung, kann hier nicht ausführlich die Rede sein, indess soll in der organischen Chemie das Wissenswürdigste davon besprochen werden. 107.
Man erhält es rein durch Erhitzen von mässig concentrirter Schwefelsäure mit Alkohol. Diesem wird hierbei Wasser entzogen. Das sich entwickelnde Gas wird zuerst gewaschen, dann im pneumatischen Apparate aufgefangen.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_4\,H_5O.\,HO =$ | $C_4\,H_4$ | $+$ | $2\,HO.$ |
| Alkohol | Oelbildendes Gas | | Wasser. |

Anwendung hat dieses Gas in der Medicin noch nicht gefunden. In der Technik als Leuchtgas zur Beleuchtung der Strassen, die schon in allen grössern Städten Deutschlands, Frankreichs, Englands, etc. eingeführt ist.

---

Zusammengesetzte Radicale, die sich an die Betrachtung des Kohlenstoffes schliessen, also der anorganischen Chemie angehören.

## Cyan: $C_2N = 26$. Zeichen: Cy.

108. Syn. Cyanogenium, Blaustoff. (Abgeleitet von *κυανεος*, blau, und *γενναω*, ich erzeuge.)

Geschichte. Im Jahre 1815 von Gay-Lussac entdeckt. Mit dieser epochemachenden Entdeckung beginnt die Lehre der zusammengesetzten Radicale.

Vorkommen. In Verbindung mit Schwefel, als Rhodan: $CyS_2$, im Speichel der Menschen und Schaafe, sonst weder isolirt, noch in Verbindung in der Natur zu finden.

Es entsteht immer, wenn stickstoffhaltige organische Substanzen mit Alkalien geglüht werden, oder wenn über ein glühendes Gemenge von Kohle und kohlensaurem Kali Stickstoffgas geleitet wird. Es bildet sich ferner bei der trockenen Destillation und anderweiten Zersetzung stickstoffhaltiger Körper.

Eigenschaften. Farbloses Gas, eigenthümlich durchdringend stechenden Geruches, reizt zu Thränen, ist giftig, und kann das Athmen nicht unterhalten. Spec. Gew. = 1,80. Es wird vom Wasser, vom Aether, in grosser Menge von Alkohol absorbirt, welch letzterer sein 23faches Volum aufnimmt. Sehr begierig wird es von Ammoniakflüssigkeit aufgenommen. Die Lösungen sind farblos, werden aber, namentlich unter Einfluss des Lichtes, bald zersetzt und dabei braun gefärbt.

Durch Kälte von — 28° C. oder durch einen Druck von 4 Atmosphären wird das Cyangas zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet, die bei grosser Kälte zu farblosen Krystallen erstarrt. Es lässt sich (in einem sehr dünnen Strome) entzünden und verbrennt mit violetter Flamme unter Ausscheidung von Stickstoff zu Kohlensäure ($C_2\,N + O_4 = 2\;CO_2\; + N$).

Anhaltend elektrisirt zerfällt es in seine Bestandtheile, ebenso wenn es über glühendes Eisen, nicht aber wenn es durch eine glühende Porzellanröhre geleitet wird. Mit Sauerstoff gemengt und elektrisirt explodirt es. Von den Lösungen der ätzenden Alkalien wird es in grossem Maasse aufgenommen, indem sich Cyanmetall und cyansaures Salz bilden; wird es

zum Beispiele in Kalilauge geleitet, so entsteht Cyankalium und cyansaures Kali; denn:

$$2\,KaO + 2\,Cy = Ka\,Cy + KaO.\,CyO.$$

Seinem chemischen Charakter nach gehört das Cyan den Halogenen an; es bildet mit den Metallen Haloidsalze.

109. Darstellung. Man erhält es durch Erhitzen von reinem, ganz wasserleeren Cyanquecksilber (Hg Cy) in ganz demselben Apparate, in welchem man durch Erhitzen des Quecksilberoxydes Sauerstoff darstellte. Es entweichen Cyangas und Quecksilberdämpfe, welch letztere sich in der Vorlage zu flüssigem Quecksilber verdichten; am Boden der Retorte bleibt ein brauner Rückstand von der procentischen Zusammensetzung des Cyans; er wurde Paracyan genannt, ist im Wasser unlöslich, wird nicht von kalter, wohl aber von kochender Salpetersäure zersetzt, wird im erhitzten Zustande von Chlorgas in einen weissen, im Wasser löslichen Körper verwandelt, und verbindet sich mit Metallen.

Das Paracyan ist viel zu wenig untersucht, als dass wir es hier, einer näheren Betrachtung würdigten.

Anwendung hat das Cyangas in der Medicin, Pharmacie und Technik nicht gefunden.

---

110. Mit Sauerstoff verbindet sich Cyan in drei Verhältnissen, nämlich zu

| | | |
|---|---|---|
| | Cyansäure . . . | $CyO$ |
| | Knallsäure . . . | $Cy_2O_2$ |
| und | Cyannursäure . . | $Cy_3O_3$. |

---

## Cyansäure.

Im wasserfreien Zustande noch nicht dargestellt worden; im wasserhaltigen: $HO.\,CyO$.

Geschichte. Diese Säure wurde von Wöhler entdeckt, und von ihm gemeinschaftlich mit Liebig untersucht.

Eigenschaften. Farblose, sehr flüchtige Flüssigkeit, die sehr stechend, der Essigsäure ähnlich riecht, ätzend wirkt, stark sauer reagirt, bei einer Temperatur über $0^0$, oft unter Explosion, in die unlösliche Cyanursäure (Cyamelid), einen weissen, porzellanartigen Körper, übergeht. Ein kleiner Tropfen nur auf die Haut gebracht erzeugt sogleich heftige Entzündung der Lederhaut, in Folge deren grossen Schmerz und eine Blase. Das Cyamelid geht beim Erhitzen in Cyansäure über. Mit Wasser in Berührung verwandelt sich die Cyansäure in saures kohlensaures Ammoniumoxyd, denn:

$$\underset{\text{Cyansäurehydrat}}{HO.\,(C_2N)\,O} + \underset{\text{Wasser}}{4\,HO} = \underset{\text{Saures kohlensaures Ammoniumoxyd.}}{[(H_4\,N)\,O.\,CO_2 + HO.\,CO_2]}$$

Sie bildet mit Basen Salze, von denen die der Alkalien löslich und ziemlich feuerbeständig sind.

Darstellung. Am einfachsten durch Destillation der Cyanursäure aus einer Retorte mit einer in der Kältemischung stehenden Vorlage.

Sie entsteht ferner (in Verbindung mit Basen) beim Schmelzen von Cyankalium an der Luft oder mit oxydirenden Körpern, beim Erhitzen von trockenem gelben Blutaugensalz mit Manganhyperoxyd, beim Einleiten von Cyangus in die Lösungen der ätzenden Alkalien, u. dgl.

Anwendung hat sie noch nicht gefunden.

Von ihren Salzen wird später geredet werden.

## Knalläure: $2\ HO.\ Cy_2\ O_2$.

Syn. Paracyansäure. 111.

Geschichte. Im Jahre 1823 von Gay-Lussac und Liebig im Knallquecksilber und Knallsilber entdeckt.

Diese Säure kennt man im isolirten Zustande nicht, wohl aber in Verbindung mit Basen, die sich vornehmlich durch die Eigenschaft charakterisiren, durch Schlag, Erhitzung, u. dergl. zu explodiren, daher der Name Knallsäure.

Von den knallsauren Salzen wird später die Rede sein. Die Knallsäure ist eine zweibasische Säure, in der entweder beide Aequivalente des basischen Wassers, oder nur eines durch anderweite Basen ersetzt sein können.

---

## Cyanursäure: $3\ HO.\ Cy_3\ O_3$.

Syn. Brenzharnsäure, Prussinsäure, Cyanurensäure.

Geschichte. Von Scheele unter den Producten der trockenen Destillation der Harnsäure entdeckt, später von Serullas durch Behandlung des festen Chlorcyans mit Wasser erhalten, von Wöhler und Liebig ihre wahre Natur erkannt.

Eigenschaften. Farb- und geruchlose, schwach sauer schmeckende, in Lösung ebenso reagirende, rhombische Prismen, die 4 Aequivalente Krystallwasser enthalten, also nach: $3\ HO.\ Cy_3\ O_3 + 4\,aq.$ zusammengesetzt sind. Die Krystalle verwittern sehr leicht, wobei sie ihr ganzes Krystallwasser verlieren. Die Säure ist in kaltem Wasser fast gar nicht, dagegen in 24 Theilen kochendem löslich, wie auch in heisser Salzsäure, bei deren Erkalten sie wasserfrei in Quadratoktaëdern krystallisirt. Sie geht, destillirt, in Cyansäurehydrat über, wird durch anhaltendes Kochen mit Säuren in Kohlensäure und Ammoniak zersetzt.

Darstellung. Am besten aus dem Harnstoffe ($C_2\ H_4\ N_2\ O_2$) durch Erhitzen desselben in einer Retorte. Das Erhitzen wird so lange vorgenommen bis er eine weisse, trockene Masse darstellt und nicht mehr Ammoniak entwickelt.

Erhitzt man 3 Aequivalente Harnstoff, so entstehen 1 Aeq. Cyanursäurehydrat und 3 Aeq. Ammoniak, denn:

$3\ (C_2\ H_4\ N_2\ O_2) = C_6\ H_{12}\ N_6\ O_6$.

$C_6\ H_{12}\ N_6\ O_6 = H_9\ N_3 + C_6\ H_3\ N_3\ O_6 = 3\ (H_3\ N) + (3\ HO.\ Cy_3\ O_3)$.

Die Cyanursäure kann auch durch Zersetzung der festen Chlorcyans ($Cy_3\ Cl_3$) mit Wasser erhalten werden, wobei sich Chlorwasserstoffsäure und Cyanursäurehydrat bilden, denn:

$$Cy_3\ Cl_3 + 6\ HO = (3\ HO.\ Cy_3\ O_3) + 3\ HCl.$$

Sie ist eine dreibasische Säure.

Unlösliche Cyanursäure, Cyamelid, ist eine Modification der so eben beschriebenen Säure, entsteht bei der spontanen Umsetzung der Cyansäure, ist eine indifferente, im Wasser, Alkohol und Aether unlösliche, farb-, geruch- und geschmacklose, amorphe, weisse Masse, die beim Erhitzen in Cyansäure übergeht, mit Kalilauge in der Wärme behandelt, cyanursaures Kali gibt. Salpetersäure, Salzsäure und Königswasser verändern sie nicht, wohl aber wird sie durch rauchende Schwefelsäure in Kohlensäure und Ammoniak zersetzt.

---

112. Mit Wasserstoff verbindet sich das Cyan zu:

## Cyanwasserstoffsäure: HCy.

Syn. Acidum hydrocyanicum, A. borussicum, A. zooticum, A. berolinense, Blausäure, preussische Säure, thierische Säure, Berlinerblausäure.

Geschichte. Scheele stellte zuerst im Jahre 1782 aus dem Berlinerblau wässerige Blausäure dar. Im Jahre 1809 erhielt Ittner wasserfreie Blausäure. 1815 ermittelte Gay Lussac ihre wahre Zusammensetzung.

Vorkommen. Fertig gebildet kommt sie in der Natur wahrscheinlich nicht vor. Sie entsteht hauptsächlich bei der Einwirkung des Amygdalins auf das Emulsin bei Gegenwart von Wasser. Diess findet Statt, wenn man die bittern Mandeln, die Kirschlorbeerblätter, die Pfirsich-, Pflaum- oder Kirschenkerne, mit Wasser destillirt, woraus Wässer resultiren, die etwas Blausäure enthalten und blausäurehaltige Wässer genannt werden.

Eigenschaften. Die reine wasserfreie Blausäure ist eine dünnflüssige, sehr schwach sauer reagirende, farblose Flüssigkeit, bittermandelähnlichen, stark betäubenden Geruches und (mit Wasser verdünnt) vom Geschmack der Bittermandeln. Sie siedet bei $27^0$ C. und gefriert bei $-15^0$. Spec. Gew. $=$ 0,69 bei $18^0$.

Mit Wasser, Alkohol und Aether lässt sie sich in jedem Verhältnisse mischen. Sie ist sehr leicht zersetzbar, oft schon nach einer oder mehreren Stunden, auch wenn sie vor Luft und Licht geschützt und in einem kalten Raume steht, wird sie gelb, braungelb und immer dunkler, und setzt eine schwarzbraune Masse ab (Paracyan), die Flüssigkeit enthält dann Ameisensäure, Ammoniak, Harnstoff etc.

Durch eine glühende Röhre in Dampfgestalt geleitet, wird sie in Stickstoff, Wasserstoff und Cyan zerlegt. Starke Mineralsäuren verwandeln sie in Ameisensäure und Ammon, so z. B. Schwefelsäure.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $H(C_2N)$ + | $HO \cdot SO_3$ + | $3HO$ = | $C_2HO_3$ + | $(H_4N)O \cdot SO_3$. |
| Blausäure | Schwefelsäurehydrat | Wasser | Ameisensäure | Schwefels. Ammon. |

Mit Basen in Berührung bildet sie keine cyanwasserstoffsauren Salze, sondern Cyanmetalle und Wasser, denn: $HCy + RO = HO + RCy$. Sie verbindet sich mit einigen Metallchloriden, z. B. mit Eisenchlorid zu $Fe_2Cl_3 + 2HCy$, mit Antimonchlorid zu: $SbCl_5 + 3HCy$.

NB. R bedeutet jedes beliebige einfache oder zusammengesetzte Radical, diessfalls ein Metall.

Die Blausäure ist das grösste uns bekannte, narkotische Gift. Ein Tropfen der wasserfreien einem Hunde auf die Zunge gebracht, tödtet ihn, ebenso tödtet ihr Dampf, so er eingeathmet wird. Ihre Wirkung erstreckt sich nicht allein auf die Blutmasse, sondern hauptsächlich auf die Centralorgane des Nervensystems, daher der schnelle Tod. Im verdünnten Zustande tödten 10—12 Tropfen einen Menschen. Man hat als Gegenmittel Ammoniak, Eisenoxydhydrat und kalte Begiessungen empfohlen.

113. Darstellung. Man erhält die wasserfreie Blausäure durch gelindes Erwärmen von Cyanquecksilber (HgCy) mit Salzsäure in einem Glaskolben, Leiten des sich entwickelnden Gases, das neben Blausäure-, auch Salzsäure-Dämpfe enthält, durch eine etwas erwärmte (um Verdichtung zu verhüten), zur einen Hälfte mit Stücken von Kalkcarbonat ($CaO \cdot CO_2$), zur andern mit Chlorcalcium gefüllte Röhre, und Verdichten desselben in einer, in einem Kältegemische befindlichen U förmigen Röhre. Die beigemengten salzsauren Dämpfe werden vom Kalkcarbonat zurückgehalten, woraus aber Kohlensäure frei wird (denn: $CaO \cdot CO_2 + HCl = CaCl + HO + CO_2$), die durch

die Spitze der U Röhre entweicht. Die Wasserdämpfe nimmt das Chlorcalcium auf.

Cyanquecksilber und Salzsäure setzen sich in Quecksilberchlorid und Cyanwasserstoffsäure um, denn:

$$\underset{\text{Cyanquecksilber}}{HgCy} + \underset{\text{Salzsäure}}{HCl} = \underset{\text{Blausäure}}{HCy} + \underset{\text{Quecksilberchlorid.}}{HgCl.}$$

Bei dieser Darstellung ist die grösste Vorsicht nöthig.

Anwendung hat die Blausäure im wasserfreien Zustande noch nicht erlitten, dagegen im wasserhaltigen, als:

## Acidum hydrocyanicum.

Syn. Acidum hydrocyanatum, Acid. borussicum, officinelle oder wasserhältige Blausäure. 114.

Eigenschaften. Farblose, bittermandelölartig riechende, bitterlich kratzend schmeckende Flüssigkeit, die Lackmus sehr schwach röthet, sich mit Wasser und Weingeist in jedem Verhältnisse mischen lässt, in der Hitze ohne Rückstand flüchtig ist. Sie ist sehr giftig, und es erfordert ihre Handhabung daher grosse Vorsicht. Sie enthält 2% wasserfreier Blausäure, erzeugt wie die wasserfreie mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen, käseartigen Niederschlag, aus dessen Menge sich die Menge der wasserfreien Blausäure berechnen lässt. Versetzt man die Blausäure mit Kalilauge und Eisenvitriollösung und fügt Salzsäure hinzu, so entsteht ein blauer Niederschlag (Berlinerblau).

Ueberhaupt kommt sie in ihren chemischen Eigenschaften mit der wasserfreien überein, so auch darin, dass sie sich so sehr leicht zersetzt, wesshalb es nöthig ist, sie mit einem Minimum von Schwefelsäure zu versetzen, in kleine, höchstens 1 ℥ige Flaschen zu füllen und an einem dunklen, kalten Orte wohl verschlossen aufzubewahren. Die Blausäure der Pharm. boruss. ist weingeisthaltig, die der Pharm. austr. weingeistfrei, sonst kommen beide Körper mit einander überein.

Prüfung und Erkennung. Die Concentration der Blausäure wird 115. einfach dadurch ermittelt, dass man eine bestimmte Menge der zu prüfenden Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und so lange eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd hinzusetzt, als noch ein weisser Niederschlag entsteht. Fünf Gewichtstheile des getrockneten Niederschlages entsprechen einem Gewichtstheile wasserfreier Blausäure.

Die officinelle Blausäure muss von den oben angegebenen Eigenschaften sein, nicht Schwefelsäure (weisser Niederschlag mit Barytwasser) und (von ihrer Zersetzung herrührende) Ameisensäure enthalten (Erhitzen mit Quecksilberoxyd, wo sich metallisches Hg ausscheidet), sie muss frei von Salzsäure sein (wenn man sie über kohlensaures Kali destillirt, so wird selbes unter Entweichen von Kohlensäure und der Blausäure in Chlorkalium verwandelt; dieses in Wasser gelösst und mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, erzeugt einen weissen Niederschlag von Chlorsilber), darf keine schweren Metallverbindungen enthalten (Schwefelwasserstoff gibt dann gefärbte Niederschläge).

In den Leichen der mit Blausäure Vergifteten macht sich der Bittermandelgeruch noch mehr als 36 Stunden nach dem Tode geltend. Da diese Wahrnehmung zur Bestätigung der Gegenwart der Blausäure noch nicht hinreicht, so ist es nöthig, diese Säure auf chemischem Wege nachzuweisen, was dadurch geschieht, dass, wenn man sich zuvor von der Abwesenheit des gelben und rothen Blutlaugensalzes, die bei der anzuführenden Destillation auch blausäurehaltige Flüssigkeiten geben, überzeugt hat, man die Flüssigkeit mit Weinsteinsäure im Wasserbade destillirt, das Destillat mit überschüs-

siger Kalilauge versetzt und Eisenvitriollösung, die ein wenig Eisenchlorid enthält, zusetzt. Entsteht ein blauer Niederschlag, oder eine blaugrüne Färbung der Flüssigkeit und erst nach einiger Zeit Ausscheidung eines blauen Niederschlages, so enthält das Destillat Blausäure. Handelt es sich um die Bestimmung der Menge der Blausäure, so wird das Destillat mit Borax aus einer Retorte destillirt, die überdestillirte Flüssigkeit mit salpetersaurer Silberoxydlösung versetzt. Aus der Quantität des getrockneten weissen, aus Cyansilber bestehenden Niederschlages berechnet man die Menge der Blausäure.

(Wird eine Probe der zu untersuchenden Flüssigkeit mit Salzsäure und einmal mit Eisenvitriollösung, ein andermal mit Eisenchloridlösung versetzt, und es entsteht kein blauer Niederschlag, so enthielt die Flüssigkeit weder gelbes, noch rothes Blutlaugensalz).

116. Darstellung. Durch Destillation des gelben Blutlaugensalzes (Kaliumeisencyanür: $2KaCy + FeCy$) mit verdünnter Schwefelsäure.

Man nimmt auf 4 Theile Blautlaugensalz 2 Theile concentrirter Schwefelsäure und 4 Theile Wasser, und destillirt über gelindem Kohlenfeuer; in dem Vorlagegefässe, welches durch umgebendes Eis gekühlt wird, befinden sich nach der Pharm. austr. 4 Theile Wasser. Nach der Pharm. boruss. wird Blutlaugensalz mit Weingeist, Wasser und Schwefelsäure destillirt in ein destillirtes Wasser enthaltendes, gekühltes Vorlagegefäss. Nach beendigter Destillation wird die Flüssigkeit so lange mit destillirtem Wasser versetzt, bis sie auf 100 Theile 2 Theile wasserfreier Blausäure enthält. Nach beendigter Operation bleibt in der Retorte schwefelsaures Kali und ein grünlich-weisser pulveriger Körper von der Zusammensetzung $KaCy + 2FeCy$ zurück, der ganze Process geht daher nach folgender Gleichung vor sich:

$$2(2KaCy + FeCy) + 3(HO \cdot SO_3) =$$
$$(KaCy + 2FeCy) + 3HCy + 3(KaO \cdot SO_3).$$

Anwendung. In der Medicin in sehr bescheidener Dose innerlich bei Entzündungen, Krampfkrankheiten u. s. w., als narkotisches, antiphlogistisches und beruhigendes Mittel.

NB. Von den blausäurehaltigen Wässern in der organischen Chemie.

---

## Rhodan: $CyS_2 = Rn = Csy$.

117. Syn. Schwefelcyan, Sulphocyan. (Der Name Rhodan von ῥόδιος, roth, wegen der Eigenschaft der Rhodanverbindungen mit Eisensalzen eine blutrothe Färbung zu geben).

Das Rhodan gehört in die Reihe der Halogene. Seine Existenz wurde zuerst von Berzelius dargethan.

Es findet sich in der Natur fertig gebildet in Verbindung mit Kalium, als Rhodankalium: KaRn, im Speichel der Menschen und Schaafe, in Verbindung mit dem organischen Radicale Allyl: $C_6H_5$ als ätherisches Senföl, Rhodanallyl: $C_6H_5Rn$.

Es entsteht bei der Einwirkung von Schwefel auf Cyanmetalle, wie wir bei den Verbindungen dieses Körpers sehen werden.

Isolirt wurde dieser Salzbilder noch nicht erhalten.

---

Mit Wasserstoff verbindet sich das Rhodan zu

## Rhodanwasserstoffsäure: $HRn = HCyS_2 = HC_2NS_2$.

Syn. Schwefelcyanwasserstoffsäure, Schwefelblausäure, Blutsäure, schwefelhaltige Chyaziksäure.

Geschichte. Von Winterl und Rink entdeckt, von Porret und dann von Berzelius genau untersucht.

Eigenschaften. Die wasserfreie Säure ist eine farblose, ölartige Flüssigkeit, die giftig wirkt, einen stechend sauern Geruch und eben solchen Geschmack besitzt, etwas über 100°C. siedet, bei — 12° gefriert, und sehr leicht in Blausäure und Xanthanwasserstoffsäure ($HCyS_3$) zerfällt. Mit Eisenoxydsalzen gibt sie eine intensiv blutrothe Färbung. Durch Kochen, namentlich wenn stärkere Säuren zugegen, durch Chlor (unter Abscheidung eines gelben Pulvers), durch Zink (unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff) wird sie zerlegt.

Darstellung. Wasserfrei erhält man diese Säure durch Zersetzung von Rhodanquecksilber mit trockenem Salzsäuregas, denn:

| HgRn | + | HCl | = | HgCl | + | HRn. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Rhodanquecksilber | | Salzsäure | | Quecksilberchlorid | | Rhodanwasserstoffsäure. |

Im wasserhaltigen Zustande durch Destillation von Rhodankalium (KaRn), von dem später die Rede sein wird, mit verdünnter Schwefelsäure; $KaRn + HO \cdot SO_3 = HRn + KaO \cdot SO_3$.

## Xanthan: $CyS_3 = Xn$.

Ist das in der sogenannten Ueberschwefelblausäure oder Xanthanwasserstoffsäure: HXn enthaltene noch nicht isolirte Halogen. Der Name kommt von ξανϑος, gelb, wegen der gelben Farbe der 118.

Xanthanwasserstoffsäure.

Diese ist ein gelbes krystallinisches Pulver, geruch- und geschmacklos, in heissem Wasser, Alkohol und Aether löslich, nicht flüchtig, wird bei 150° C. zersetzt, was auch durch die meisten Mineralsäuren und durch Alkalien geschieht.

Durch Behandlung von Rhodankalium mit Salzsäure und Abwaschen des sich ausscheidenden Breies gelber Nadeln mit kaltem Wasser erhält man Xanthanwasserstoffsäure.

---

Die Radicale Rubean, Flavean und Mellan sind zu wenig erforscht und haben zu wenig praktisches Interesse, als dass hier von ihnen die Rede sein sollte.

Vom Ferrocyan, Ferridcyan und Nitroprussid unter Eisen.

---

## 5. Schwefel.

$S = 16$.

Syn. Sulphur.

Geschichte. Er wird schon von den Schriftstellern des grauen Alterthums erwähnt, so von Moses, Homer und Andern, und ist seit den allerältesten Zeiten bekannt. 119.

Vorkommen. Im freien Zustande, als gediegener Schwefel, findet sich dieser Körper in sehr grossen Mengen im Flötzgebirge, theils in deutlichen Krystallen, theils in amorphen Massen, zumeist in Sicilien, dann Croatien, Polen, Mähren, u. s. f. In Verbindung mit Wasserstoff, als Schwefelwasserstoff, in den Schwefelwässern und in den bei vulkanischen Eruptionen frei werdenden Gasen, in Verbindung mit den schweren Metallen bildet er die Kiese, Blende und Glanze, die sehr zahlreich im Mineralreiche sich vorfinden; als Schwefelsäure in einigen Flüssen Amerika's, als schwe-

felsaure Salze im Gypse, Schwerspathe, dem Glauber- und Bittersalze, im Eisen- und Kupfervitriole u. dgl., als Rhodan in Verbindung mit Allyl bildet er das ätherische Senf- und als Schwefelallyl das Knoblauchöl; findet sich ferner in den sogenannten Proteïnsubstanzen oder eiweissartigen Körpern, deren wesentlichen Bestandtheil er neben Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Kohlenstoff ausmachen hilft.

Hieraus geht seine sehr weite Verbreitung in der Natur hervor.

120. Eigenschaften. Der Schwefel ist ein dimorpher und amorpher Körper, erscheint also in drei allotropischen Modificationen. In der Natur sowohl, als auch aus Schwefelkohlenstoff, krystallisirt der Schwefel in rhombischen Oktaëdern, $\alpha$S, nach dem Schmelzen erscheint er in schiefen rhombischen Prismen, $\beta$S, amorph stellt er den $\gamma$S, die dritte allotropische Modification dar, welche entsteht, wenn schmelzender Schwefel in sehr kaltes Wasser gegossen wird; sie ist weich und dunkel röthlich gelb. Als $\alpha$ und $\beta$S stellt er einen gelben, geruch- und geschmacklosen, Wärme und Elektrizität schlecht leitenden Körper dar, der von 2,07 specifischem Gewichte ist, beim Reiben negativ elektrisch wird, dabei einen eigenthümlichen Geruch verbreitet; er ist unlöslich im Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol, Aether, leicht in fetten und ätherischen Oelen, dagegen sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und Chlorschwefel, aus denen er durch Verdunstung (als $\alpha$S) krystallisirt erhalten werden kann. Die Auflösung in fetten Oelen, aus der der Schwefel unverändert nicht mehr erhalten werden kann, war früher als Schwefelbalsam officinell. In ätzenden Alkalien und alkalischen Erden ist er löslich und bildet damit Schwefelmetalle und unterschwefligsaure Salze; wird er z. B. in Kalilauge gelösst, so ist:

$$3KaO + 12S = KaO \cdot S_2O_2 + 2KaS_5.$$

Kali Schwefel Unterschwefligs. Kali Fünffach-Schwefelkalium.

Der Schwefel zählt zu den Amphigenen, er verhält sich in Verbindungen stets elektro-negativ. Er verbindet sich mit vielen Körpern direkt, mit manchen sogar unter Feuererscheinung. An der Luft erhitzt, schmilzt er, fängt bei 290° C. Feuer und verbrennt mit blauer Flamme zu schwefliger Säure. In verschlossenen Gefässen erhitzt, schmilzt er bei 111,5° C. zu einer hellgelben, dünnflüssigen Flüssigkeit, die beim weitern Erhitzen immer dunkler, roth, später braun wird, so dass sie bei 250° fast schwarz erscheint und so zähe ist, dass man das Gefäss umwenden kann, ohne dass etwas davon herausfliesst. Beim weiteren Erhitzen wird sie braun, dann roth und dünnflüssig, und beginnt bei 420° zu sieden, wobei sie zu braunem Schwefeldampfe wird, der sich in kalten Räumen in Gestalt eines hellgelben feinen Pulvers niederschlägt (Schwefelblumen, Schwefelblüthe). Mit salpetersaurem Kali geglüht, wird der Schwefel zu Schwefelsäure oxydirt, die sich mit dem Kali verbindet. Es wird hierbei Stickstoffoxyd frei, denn:

$$KaO \cdot NO_5 + S = KaO \cdot SO_3 + NO_2.$$

Bei —50° C. soll er nach Schönbein fast farblos sein. Er ist ein sehr spröder Körper, der sich aber schwer pulvern lässt, aus dem Grunde, weil seine Theilchen, als beim Reiben elektrisch werdend, aneinander haften.

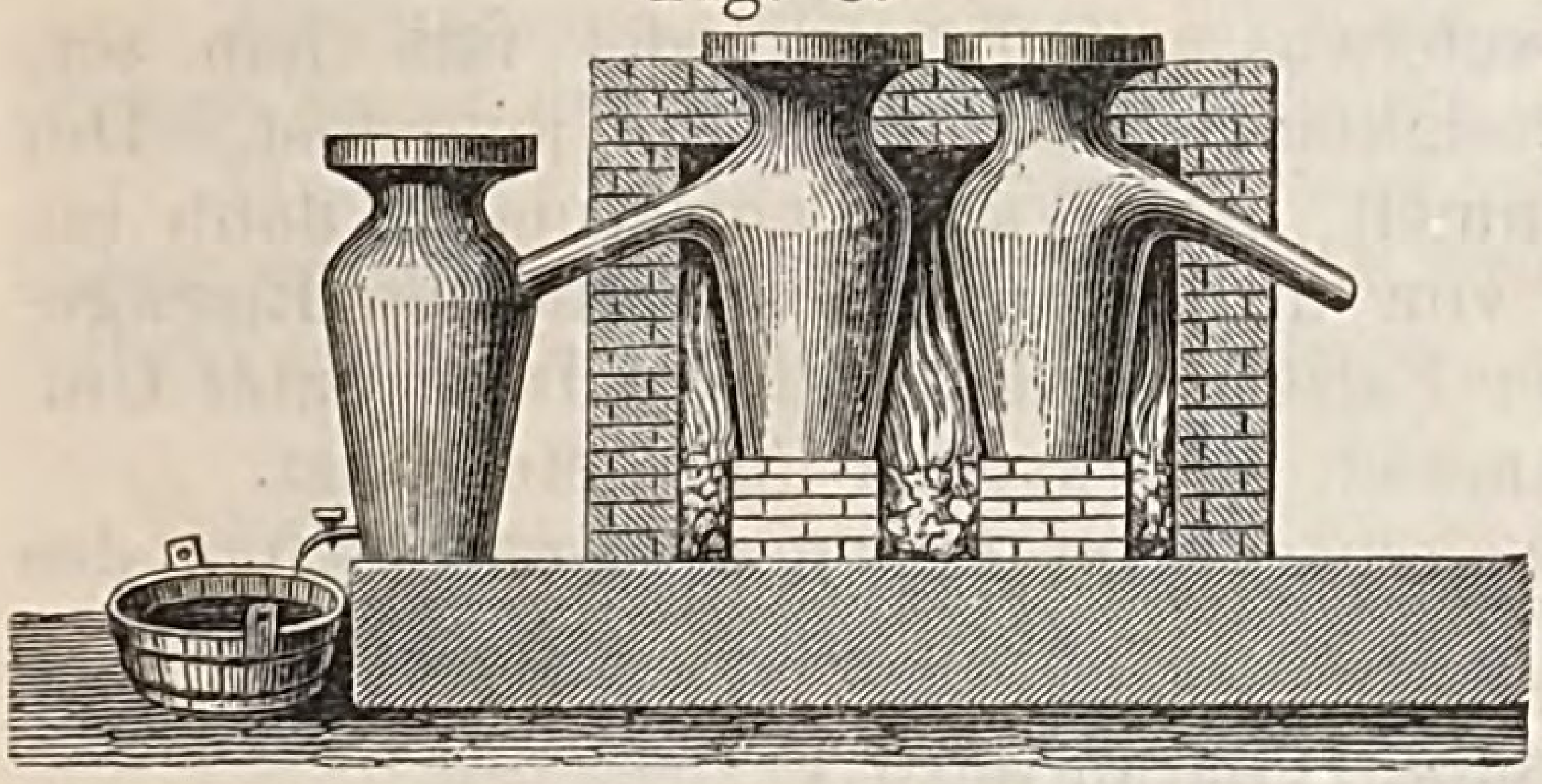
Aus den Auflösungen in Alkalien wird er durch Säuren als blassgelbes, sehr zartes Pulver niedergeschlagen (Schwefelmilch).

Im Handel kommt der Schwefel sowohl in Form von Stangen, die im reinen Zustande hellgelb sind, Fettglanz besitzen und leicht brechen, als auch als Schwefelblumen vor, die ein hellgelbes Pulver darstellen. Eisenhaltender Schwefel spielt ins Grünliche, selenhaltiger verbrennt mit Rettiggeruch; sind die Schwefelblumen mehlhaltig, so werden sie, mit Wasser

angerührt, durch Jod gebläut. Schwefelarsen wird darin durch die unter Arsen zu beschreibenden Reagentien erkannt. Der Schwefel ist nicht giftig, tödtet aber die Krätzmilbe.

Darstellung. Der erdige (d. h. der mit mineralischen Körpern vermengte) Schwefel, den man, da der reine Schwefel selten vorkommt, zur Schwefelgewinnung benutzt, wird zu diesem Behufe zuerst geläutert, indem man ihn schmilzt und dadurch Absetzenlassen von den Unreinigkeiten trennt. Der so geläuterte Schwefel kommt in irdene Krüge, die in Galeerenöfen erhitzt werden, deren Hälse in andere derartige Krüge münden. An dem Boden der letztern befindet sich eine Oeffnung und unter dieser ein mit kaltem Wasser gefülltes Gefäss. Durch das Erhitzen schmilzt, später siedet er, die Dämpfe verdichten sich in dem als Vorlage dienenden Kruge, wo sie aber wegen der grossen Hitze schmelzen und als Flüssigkeit in das kalte Wasser laufen. Fig. 8 zeigt die besprochene Vorrichtung. Der so erhaltene 121.

Fig. 8.



Schwefel, den man durch nochmaliges Schmelzen in Kuchenform bringt, heisst Rohschwefel und enthält noch immer einige Procente fremder mineralischer Beimengungen. Er wird zur Darstellung des Stangenschwefels und der Schwefelblumen verwendet. Lässt man die Dämpfe, die man durch Erhitzung des Rohschwefels erhalten, in grosse Räume treten, so sublimiren Schwefelblumen, die man nach Beendigung der Operation durch Abkratzen der Wände erhält; durch die grosse Hitze schmilzt ein guter Theil der Schwefelblumen, die geschmolzene Masse sammelt sich am Boden der Räume an, von wo sie abgelassen und in Stangenform gebracht wird. Der Stangenschwefel ist nun ziemlich rein. — Da aber beim Erhitzen des Schwefels in solchen Räumen stets ein kleiner Theil desselben zu schwefliger Säure verbrennt, und sich diese den Schwefelblumen beimengt, so ist es für chemisch-pharmaceutische und medicinische Zwecke nöthig letztere zu reinigen, wie diess unten angegeben werden wird. Auch kann man zur Darstellung des Schwefels den Schwefelkies in eisernen oder Steingefässen erhitzen, wobei dieser in Einfach-Schwefeleisen und Schwefel zerfällt, denn: $FeS_2 = FeS + S$.

Anwendung. In der Chemie, Pharmacie und Technik, ferner in der Medicin innerlich und äusserlich.

Officinell sind:

Sulphur sublimatum crudum. (Pharm. austr. et boruss.) 122.

Syn. Flores sulphuris venales, roher sublimirter Schwefel, käufliche Schwefelblumen.

Eigenschaften und Darstellung wurden oben erörtert.

Sulphur sublimatum lotum. (Pharm. austr. et boruss.)

Syn. Sulphur depuratum, Flores sulphuris loti, gewaschener sublimirter Schwefel, gereinigter Schwefel, gewaschene Schwefelblumen.

Da den käuflichen Schwefelblumen aus oben erwähnter Ursache immer etwas schweflige Säure anhängt, so müssen sie gereinigt werden, was dadurch geschieht, dass man sie mit destillirtem Wasser so lange wäscht, als die ablaufende Flüssigkeit noch Spuren saurer Reaction zeigt. Alsdann werden sie getrocknet, gesiebt, und in gut schliessenden Gefässen aufbewahrt.

Sulphur praecipitatum. (Pharm. austr. et boruss.)

Syn. Lac sulphuris, Magisterium sulphuris, Schwefelniederschlag, Schwefelmilch.

Die Darstellung ist eine complicirte.

Es wird Schwefel mit Kalkmilch gekocht, es entsteht Fünffach-Schwefelcalcium ($CaS_5$) und unterschwefligsaurer Kalk, denn:

$$3\,CaO + 12\,S = 2\,CaS_5 + CaO\,.\,S_2O_2.$$

Kalk Schwefel Fünff. Schw. Calc. Unterschwefligs. Kalk.

Durch längeres Kochen zerfällt der unterschwefligsaure Kalk in Schwefel und schwefelsauren Kalk, welch letzterer in Wasser unlöslich ist.

$$O + CaO\,.\,S_2O_2 = CaO\,.\,SO_3 + S.$$

Man lässt nun die Flüssigkeit in einem gut bedeckten Gefässe stehen und giesst sie nach einigen Tagen vom Bodensatze ab, versetzt alsdann mit verdünnter Salzsäure. Die Zersetzung geschieht hierbei, wie folgt:

$$CaS_5 + HCl = CaCl + HS + S_4.$$

Es entweicht demnach Schwefelwasserstoff, Schwefel fällt fein zertheilt zu Boden, und in der Flüssigkeit ist Chlorcalcium aufgelöst. Der Niederschlag wird am Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen, dann behufs der Entfernung des etwaigen von der Salzsäure anhaftenden Eisengehaltes mit reiner, etwas verdünnter Salzsäure durch einige Tage unter Umrühren digerirt, dann wieder gesammelt, gewaschen und getrocknet.

Ist ein sehr feines, gelblichweisses Pulver von den Eigenschaften des reinen Schwefels.

Sulphur citrinum. (Pharm. austr.)

Syn. Sulphur venale, käuflicher Schwefel.

Von dem schon oben gehandelt wurde.

---

123. Schwefel verbindet sich mit Sauerstoff in acht Verhältnissen, die schon oben (§. 33) angeführt wurden. Demnach beginnen wir gleich mit deren specieller Beschreibung.

## Schweflige Säure: $SO_2$.

Syn. Acidum sulphurosum, monothionige Säure.

Geschichte. Schwefelräucherungen (Dämpfe der schwefligen Säure) werden von Homer schon erwähnt. Stahl unterscheidet diese Säure als eigenthümlichen Körper, Scheele und Pristley untersuchten sie zuerst genauer. Später studirten Berthollet, Gay-Lussac, Berzelius und andere Gelehrte die schweflige Säure.

Vorkommen. Zur Eruptionszeit besonders entströmt sie den Vulkanen. Sie entsteht immer, wenn Schwefel an der Luft verbrennt.

Eigenschaften. Farbloses, widrig stechend riechendes, weder das Athmen noch das Verbrennen unterhaltendes Gas, von 2,24 specifischem Gewichte, ist selbst nicht brennbar, brennende Körper verlöschen darin alsogleich (daher als feuerlöschendes Mittel angewandt). Durch niedrige Temperatur oder durch Druck lässt sich dieses Gas zu einer farblosen, dünnflüssigen, bei — 10° C. siedenden Flüssigkeit verdichten, die beim Verdunsten eine sehr grosse Kälte erzeugt und durch rasches Verdampfen unter der Glocke der Luftpumpe fest erhalten werden kann.

Die schweflige Säure reagirt stark sauer, sie verbindet sich mit Basen und bildet die schwefligsauren Salze, in deren neutralen sich der Sauerstoff der Base zu dem der Säure verhält, wie 1:2. — Bei gewöhnlicher

Temperatur nimmt Wasser sein 43faches Volum, Weingeist noch mehr, von diesem Gase auf, die wässerige Lösung (wässerige schweflige Säure) verändert sich aber an der Luft schnell, zieht nämlich Sauerstoff an und verwandelt sich in Schwefelsäure; im unveränderten Zustande scheiden sich in der Kälte Blättchen von einem Hydrate der schwefligen Säure ab. Die gasförmige Säure wird vom Blei- oder Manganhyperoxyde vollkommen absorbirt, wesshalb man diese Körper zur Entfernuug der schwefligen Säure aus Gasgemengen verwendet.

Unter Mitwirkung des Sonnenlichtes bildet Chlor mit gasförmiger schwefliger Säure eine flüssige Verbindung, in wässrige schweflige Säure dagegen geleitet veranlasst es die Bildung von Schwefelsäure und Salzsäure, denn: $SO_2 + HO + Cl = SO_3 + HCl$.

Sie entfärbt organische Substanzen und gehört zu den kräftigsten Reductionsmittel, indem sie den Körpern Sauerstoff begierig entzieht und damit Schwefelsäure bildet.

Eingeathmet bewirkt sie heftigen, trockenen Husten, ja in grosser Menge sogar den Tod durch Erstickung.

Darstellung. Durch Erhitzen von Kupferdrehspähnen oder Queck- 124.
silber mit Schwefelsäure, oder durch Erhitzen von Kupferoxyd mit Schwefel, Waschen und Trocknen des Gases, und Auffangen über Quecksilber.

| $Hg$ | + | $2\,SO_3$ | = | $HgO\,.\,SO_3$ | + | $SO_2$. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Quecksilber | | Schwefelsäure | | Schwefels. Quecksilberoxyd. | | Schweflige Säure. |
| $2\,CuO$ | + | $S_2$ | = | $Cu_2S$ | + | $SO_2$ |
| Kupferoxyd | | Schwefel | | Kupfersulphuret | | Schweflige Säure. |

Behufs der Darstellung der wässerigen schwefligen Säure lässt man das gewaschene Gas vom Wasser absorbiren und bewahrt die erhaltene Flüssigkeit in gut geschlossenen Gefässen auf.

Anwendung. In der Medicin früher häufig als Dampfbad gegen Hautkrankheiten. In der Chemie und Pharmacie als Entfärbungs-, Reductions- und Scheidemittel, wie auch zur Darstellung einiger Verbindungen. In der Technik zum Schwefeln des Weines, u. dgl.

---

## Unterschweflige Säure: $S_2O_2$.

Syn. Acidum subsulphurosum, dithionige Säure.

Sie wurde von Gay-Lussac und Thomson als in ihren Salzen 125.
existent vermuthet, was durch Herschel bestätigt wurde.

Im isolirten Zustande ist diese Säure noch nicht bekannt. Die unterschwefligsauren Salze, von denen das Natronsalz ($NaO\,.\,S_2O_2 + saq.$) das bekannteste und in der Daguerrotypie — wegen seiner Eigenschaft frisch gefälltes Jod- und Chlorsilber aufzulösen — gebrauchte ist, entstehen a) beim Auflösen von Schwefel in ätzenden Alkalien, beim Kochen desselben mit Kalkmilch, b) beim Kochen von schwefligsauren Alkalien mit Schwefel (z. B. $KaO\,.\,SO_2 + S = KaO\,.\,S_2O_2$), beim Auflösen von Zink oder Eisen in wässeriger schwefliger Säure bei gleichzeitiger Bildung schwefligsaurer Salze (z. B. $2\,Fe + 3\,SO_2 = FeO\,.\,SO_2 + FeO\,.\,S_2O_2$).

Die unterschwefligsauren Salze sind meist gut krystallisirbar, theils in Wasser löslich, theils unlöslich, werden in der Hitze zersetzt, indem Schwefelmetall und das schwefelsaure Salz entsteht. — Mit einer Säure behandelt entweicht schweflige Säure und es fällt Schwefel nieder, denn: $RO\,.\,S_2O_2 + HCl = RCl + HO + SO_2 + S$.

Das Nähere beim unterschwefligsauren Natron.

---

## Schwefelsäure: $SO_3$.

126. Syn. Acidum sulphuricum, A. monothionicum, A. vitrioli, Spiritus sulphuris, Oleum vitrioli, Monothionsäure, Vitriolsäure, Schwefelgeist, Vitriolöl, Schwefelsäureanhydrid.

Geschichte. Sie war schon dem Araber Ali Geber im 8. Jahrhunderte bekannt. Im 15. Jahrhunderte lehrt sie Basilius Valentinus aus Eisenvitriol bereiten. Ihre Zusammensetzung wurde erst von Lavoisier, dann von Klaproth, Berzelius und andern Gelehrten ermittelt.

Vorkommen. Im freien Zustande (als Hydrat) in einigen Flüssen Süd-Amerika's, ferner in einigen Gewässern auf Java und in Italien; im Speichel einer Art Schnecken (Dolium galea), nach Troschel und Bödeker (chem. pharm. Centralbl. 1854, pag. 771 et ssq.); in Verbindung mit Basen gehört sie zu den in der Natur am weitesten verbreiteten Körpern.

Eigenschaften. Die wasserfreie Schwefelsäure ist eine farblose, faserig krystallinische Masse, dem Schnee ähnlich, von stechendem Geruche und ätzend saurem Geschmacke; sie schmilzt bei 25° C., verdampft bei allen Temperaturen, siedet bei 35° unter Bildung eines farblosen Dampfes, zieht an der Luft Wasser an und zerfliesst. An der Luft bildet sie weisse Dämpfe, zerfällt, dampfförmig durch eine glühende Porcellanröhre geleitet, in Sauerstoff und schweflige Säure, löst den Indigo mit purpurrother Farbe auf, und erzeugt in Wasser gebracht, neben sehr bedeutender Temperaturerhöhung, das Geräusch des ins Wasser getauchten glühenden Eisens. In ihrem Dampfe verbrennt erhitzter Aetzkalk oder Baryt. Sie verbindet sich mit Jod zu einem grünen, mit Schwefel zu braunen, blauen und grünen Körpern. Röthet erst Lackmus bei Gegenwart von Wasser.

Die Schwefelsäure ist eine sehr starke Säure, die in der Glühhitze erst und zwar oft nur durch die feuerfestesten Säuren aus ihren Verbindungen ausgetrieben wird. In ihren neutralen Salzen verhält sich der Sauerstoff der Base zu dem der Säure, wie 1 : 3.

Darstellung. Entweder durch Leiten eines Gemenges von Sauerstoffgas und schwefliger Säure über in einer Porzellanröhre erhitzten Platinschwamm, wo sich dann die wasserfreie Schwefelsäure in der erkälteten Vorlage ansammelt; oder durch vorsichtige Destillation des Nordhauser Vitriolöles — welches aus einer Verbindung von wasserfreier Schwefelsäure und Schwefelsäurehydrat ($HO . SO_3$) besteht —, wobei Schwefelsäurehydrat in der Retorte zurückbleibt, während die wasserfreie Schwefelsäure überdestillirt.

Anwendung medicinischer, pharmaceutischer und technischer Art hat die wasserfreie Schwefelsäure, die man auch Eisöl, Oleum vitriole glaciale, nennt, noch nicht gefunden.

---

127. Mit Wasser verbindet sich die Schwefelsäure zu den Schwefelsäurehydraten, von denen bis jetzt vier genau gekannt sind, nämlich: $HO . 2\,SO_3$, das erste Hydrat, welches in der Kälte aus dem Nordhauser Oele krystallisirt, das zweite Hydrat, $HO . SO_3$, welches den grössten Theil der englischen Schwefelsäure ausmacht, das dritte Hydrat, $HO . SO_3 + aq.$, welches sich aus der im Handel vorkommenden englischen Schwefelsäure in der Kälte in grossen rhombischen Prismen ausscheidet, und das vierte Hydrat, $HO . SO_3 + 2\ aq.$

Die Schwefelsäurehydrate sind Salze, in den 1 Aeq. Wasser die Stelle einer schwachen Base vertritt, das übrige Wasser sich aber als Krystallisationswasser verhält.

## Rauchende Schwefelsäure.

Syn. Acidum sulphuricum fumans, A. sulph. nordhusianum vel saxonicum, Oleum vitrioli fumans, Nordhauseröl, sächsische Schwefelsäure, rauchendes Vitriolöl. 128.

Besteht aus einem Gemenge von $HO . 2 SO_3$ mit variablen Mengen von $HO . SO_3$.

Eigenschaften. Selten gelbe, meist dunkelbraune, oft auch schwarze, ölartige Flüssigkeit, die an der Luft weisse Dämpfe ausstosst, sich mit Wasser unter heftigem Zischen und bedeutender Temperaturerhöhung mischt, von 1,9 specifischem Gewichte ist, und die meisten organischen Substanzen verkohlt, welchem Umstande sie ihre dunkle Farbe verdankt, da in den Gefässen ihrer Aufbewahrung sich stets jene befinden. Sie hat einen stechenden Geruch, ätzend sauren Geschmack, zieht an der Luft begierig Feuchtigkeit an, siedet bei 45° C., gefriert bei 0°. In der Siedehitze zerfällt sie vollständig in wasserfreie Schwefelsäure, die in Form weisser Dämpfe entweicht, und in Schwefelsäurehydrat ($HO . SO_3$), das zurückbleibt. Indigo wird von ihr leicht und mit blauer Farbe aufgelöst.

Darstellung. Der zuvor entwässerte Eisenvitriol ($FeO . SO_3$) wird calcinirt, wodurch er in basisch-schwefelsaures Eisenoxyd ($Fe_2O_3 . SO_3$) umgewandelt wird, denn:

$$2 (FeO . SO_3) = (Fe_2O_3 . SO_3) + SO_2.$$

Schwefelsaur. Eisenoxydul Bas. schwefels. Eisenoxyd Schweflige Säure.

In diesem Zustande wird er in Retorten aus feuerfestem Thon gebracht, daselbst stark erhitzt, wodurch er in entweichende Schwefelsäure, die von dem in der Vorlage in geringer Menge enthaltenen Wasser aufgenommen wird, und in zurückbleibendes Eisenoxyd, welches die Namen: Engelroth, Colcothar, Caput mortuum vitrioli, führt, zersetzt wird. Die ganze Operation, die im Grossen in eigenen Fabriken vorgenommen wird, beansprucht eine Zeit von 36 Stunden.

Anwendung findet diese Säure meist nur in der Technik.

## Englische Schwefelsäure.

Syn. Acidum sulphuricum anglicanum, Acid. sulph. album, Acid. sulph. concentratum crudum, Oleum vitrioli album, weisse Schwefelsäure, weisses Vitriolöl, auch französische Schwefelsäure genannt. 129.

Besteht zum grössten Theile aus $HO . SO_3$.

Eigenschaften. Eine farblose, öfter etwas gelbliche, ölartige Flüssigkeit, von 1,840 specifischem Gewichte, geruchlos, von ätzend saurem Geschmacke, stosst an der Luft keine Dämpfe aus, zieht sehr begierig Feuchtigkeit an, verkohlt organische Substanzen und löset den Indigo etwas schwerer auf, als diess das Nordhauser Oel thut. Mit Wasser gemischt verbindet sie sich damit unter starker Temperaturerhöhung aber ohne Zischen, sie siedet bei 326° C. und lässt sich unzersetzt destilliren, gefriert bei — 34°, wobei öfter prismatische Krystalle abgeschieden werden.

Diese Säure enthält oft schwefelsaures Bleioxyd, welches beim Vermischen mit Wasser als weisses Pulver niederfällt.

Darstellung. Beim Zusammenkommen von schwefliger Säure mit Wasserdämpfen und Untersalpetersäure entsteht Schwefelsäurehydrat, das vom überschüssigen Wasser aufgenommen wird, und Stickstoffoxyd; letzteres wird durch den Sauerstoff der Luft wieder zu Untersalpetersäure, die wieder eine gewisse Quantität schwefliger Säure in Schwefelsäure überführt, und so geht diess fort. Man kann also mit einer kleinen Quantität Untersalpetersäure eine grosse Menge schwefliger Säure in Schwefelsäure 130.

überführen, so nur immer der Zutritt der atmosphärischen Luft und der Wasserdämpfe gesichert ist.

$$NO_4 + 2\ SO_2 + 2\ HO = NO_2 + 2\ (HO . SO_3).$$
$$NO_2 + O_2 = NO_4.$$

Im Grossen wird die Darstellung in einem Systeme von Bleikammern vorgenommen, in die man schweflige Säure, Wasserdämpfe und atmosphärische Luft treten, und in denen man Stickstoffoxyd (durch Einwirkung der Salpetersäure auf organische Substanzen, z. B. Stärkemehl) sich entwickeln lässt. Die gebildete Schwefelsäure sammelt sich am Boden der Kammern an, von wo sie in Reservoire gelangt. Alsdann wird das Concentriren vorgenommen, was zuerst in Blei-, dann in Platinretorten geschieht, weil die Schwefelsäure, einmal bei einem gewissen Grade von Concentration angekommen, das Blei angreift.

Bei einem Ueberschusse von Untersalpetersäure schlägt sich an den Wänden der Bleikammern eine farblose krystallinische Verbindung nieder, die man Krystalle der Bleikammern nannte und als unerlässlich zur Bildung der Schwefelsäure betrachtete. Die Masse zerfällt in Berührung mit Wasser in Stickstoffoxyd, welches unter Aufbrausen entweicht, und in Schwefelsäure. Es lässt sich durch die gehörige Quantität von Wasser- und Schwefligsäuredämpfen der Bildung dieser Krystalle vorbeugen, deren Gegenwart nicht allein wegen des Unwirksammachens einer grossen Quantität Untersalpetersäure schädlich ist, sondern auch desshalb, weil die resultirende Schwefelsäure dann gewöhnlich etwas Untersalpetersäure enthält.

Eine ausführliche Auseinandersetzung dieser Operationen findet sich in den Lehrbüchern der technischen Chemie und chemischen Technologie.

Anwendung, und zwar eine sehr ausgedehnte, erleidet dieses Präparat in der Technik und Pharmacie. Für chemische und medicinische Zwecke ist es nicht hinlänglich rein, es muss daraus durch Destillation erhalten werden das

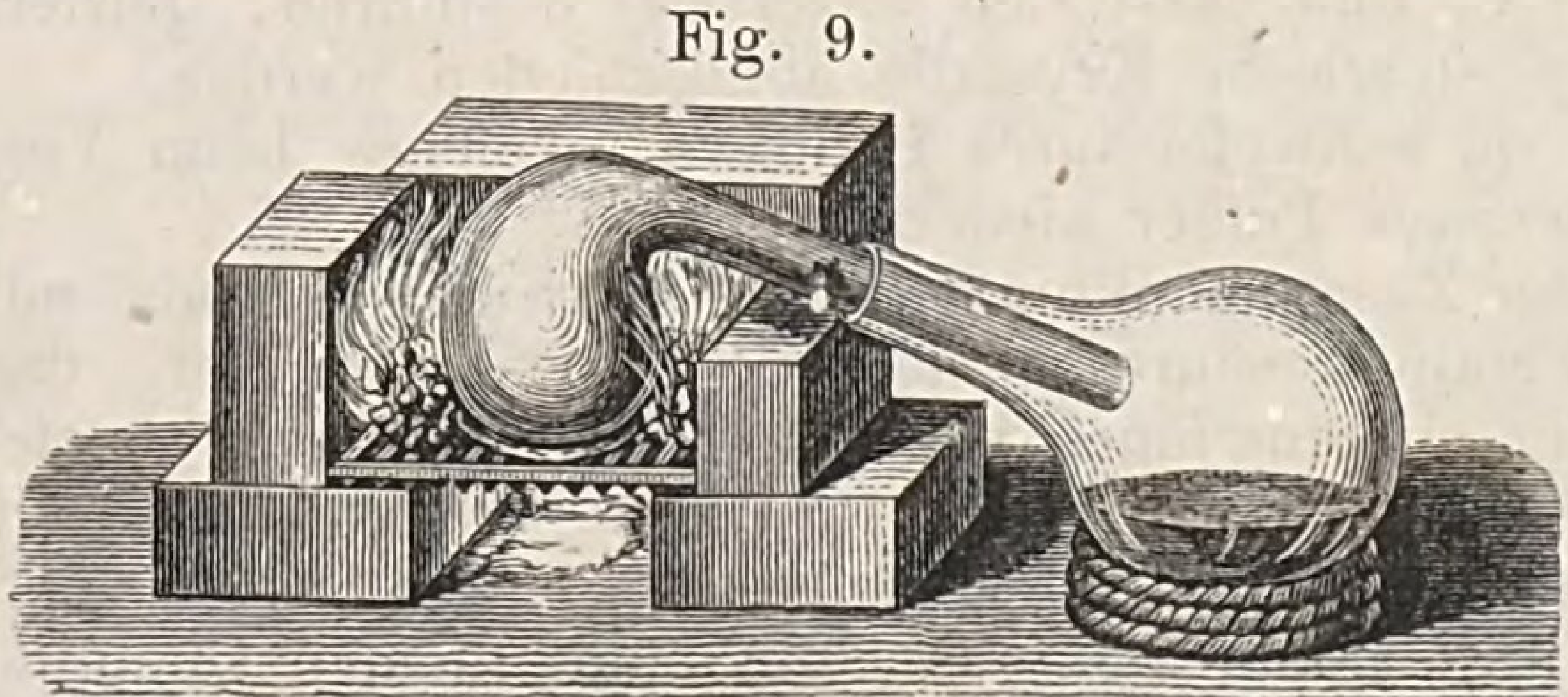
### Acidum sulphuricum concentratum rectificatum.

131. Syn. Oleum vitrioli depuratum, rectificirte concentrirte Schwefelsäure, gereinigtes Vitriolöl.

Eigenschaften. Neben denen der Schwefelsäure überhaupt, muss die concentrirte Schwefelsäure noch folgende Eigenschaften besitzen; sie muss farblos sein, sich in der Hitze ohne Rückstand verflüchtigen, nicht Untersalpetersäure (gelbe Färbung mit Indigolösung), schweflige Säure (Geruch), arsenige Säure (mit Zink behandelt ein Arsenwasserstoffhaltiges Wasserstoffgas liefern), oder andere Metallverbindungen (farbige Niederschläge mit HS) enthalten, ein specifisches Gewicht von 1,845 haben und in 100 Theilen 81 Theile wasserfreier Säure enthalten.

Darstellung. Am besten nach Otto durch Destillation aus einer ganz mit Thon beschlagenen Retorte über freiem Feuer, wie Fig. 9 zeigt.

Fig. 9.



Würde man die Retorte unbeschlagen und wie bei andern Destillationen erhitzen, so würde sie beim Kochen der Säure in die Höhe gehoben, mit Gewalt auf die Unterlage auffallen, und so zertrümmert werden, da diessfalls die Flüssigkeit nur vom Boden aus

kochen würde. Es ist daher zur Vermeidung dieses Uebelstandes nöthig die Wärme von allen Seiten wirken zu lassen, was auf die angegebene Weise am besten geschieht. Minder gut ist das Einlegen von Platindrähten in die Säure, wie diess noch jetzt allgemein geschieht. Die zuerst destillirende Quantität wird bei Seite gesetzt, die später übergehende gesammelt und die Destillation so lange fortgesetzt bis $^5/_6$ der Flüssigkeit übergegangen sind. Die erhaltene Säure wird in gut verschliessbaren Gefässen aufbewahrt.

Anwendung. In der Medicin äusserlich als Aetzmittel, ferner in der Chemie und Pharmacie zu den verschiedensten Zwecken. 132.

Verdünnt man diese Säure mit sechs Theilen destillirten Wassers, so erhält man das

Acidum sulphuricum rectificatum dilutum.

Syn. Spiritus vitrioli, A. sulph. dilutum, rectificirte verdünnte Schwefelsäure, verdünnte Schwefelsäure, Vitriolgeist.

Kommt mit dem vorigen Präparate in den meisten Stücken überein, ist aber weniger ätzend, lässt sich mit Wasser ohne so bedeutender Temperaturerhöhung mischen, ist vom 1,090 specifischen Gewichte und enthält in 100 Theilen 11 Theile wasserfreier Säure.

Findet in der Heilkunde innerlichen und äusserlichen Gebrauch.

In der fünften Ausgabe der Pharm. austr. finden sich das Acidum sulphuricum anglicanum, das Acid. sulph. conc. rectificatum und das Acid. sulph. dilutum, in der sechsten Ausgabe der Pharm. boruss. das Acid. sulph. crud. (entsprechend dem Acid. sulph. angl.), das Acid. sulph. dil. (gleich dem Acid. sulph. rectif. dilut.) und das Acid. sulph. rectif.

---

## Unterschwefelsäure: $S_2\ O_5$.

Syn. Dithionsäure. — Im Jahre 1819 von Gay-Lussac und Welter entdeckt. — Ist im wasserfreien Zustande noch nicht dargestellt worden. 133.

Als Hydrat bildet sie eine farb- und geruchlose, sauer schmeckende Flüssigkeit, die an der Luft allmällig unter Sauerstoffaufnahme in Schwefelsäurehydrat übergeht.

Die unterschwefelsauren Salze sind meist löslich und krystallisirbar, sie werden durch starkes Erhitzen in schwefelsaure Salze und schweflige Säure zerlegt (z. B. $BaO.\ S_2\ O_5 = BaO.\ SO_3 + SO_2$).

Man erhält die Unterschwefelsäure durch Einleiten von schwefliger Säure in sehr kaltes Wasser, worin sich Manganhyperoxyd vertheilt befindet, als Manganoxydulsalz.

$$MnO_2 + 2\ SO_2 = MnO.\ S_2\ O_5$$

Mit Barytwasser gibt dieses Salz unterschwefelsauren Baryt und Manganoxydul: $MnO.\ S_2\ O_5 + BaO = MnO + BaO.\ S_2\ O_5$.

Manganoxydul fällt als unlöslich zu Boden, während das Barytsalz aufgelöst bleibt, welches letztere vorsichtig und unter Vermeidung einer höheren Temperatur mit Schwefelsäure zersetzt, Unterschwefelsäurehydrat in überschüssigem Wasser gelöst und unlöslichen schwefelsauren Baryt gibt, von dem abfiltrirt man die Flüssigkeit unter der Glocke der Luftpumpe über Schwefelsäure concentrirt.

---

## Trithionsäure: $S_3 O_5$.

134. Syn. Schwefelunterschwefelsäure, Niederschwefelsäure.

Von Langlois 1842 entdeckt; ist im wasserfreien Zustande nicht, sondern nur als Hydrat und in Verbindung mit Basen bekannt. Das Hydrat ist farb- und geruchlos, schmeckt bitterlich-sauer und zerfällt sehr leicht in schweflige Säure, Schwefel und Schwefelsäure.

Die Salze dieser Säure, aus denen man letztere mühsam abscheiden kann, entstehen durch Erwärmen von sauren schwefligsauren Salzen mit Schwefelblumen (z. B. $3 (KaO \cdot 2 SO_2) + 2 S = 2 (KaO \cdot S_3 O_5) + KaO \cdot S_2 O_2$).

---

## Tetrathionsäure: $S_4 O_5$.

Syn. Doppeltschwefelunterschwefelsäure, Tiefschwefelsäure.

Im Jahre 1843 von Fordes und Gélis entdeckt; nur als Hydrat und in Salzen bekannt.

Farb- und geruchlose Flüssigkeit von stark saurem Geschmacke und eben solcher Reaction, wird schwerer als die Vorige zersetzt, zerfällt im concentrirten Zustande beim Kochen in Schwefelsäure, schweflige Säure und Schwefel. Ihre Salze, namentlich leicht das Natronsalz, entstehen bei Einwirkung des Jod auf unterschwefligsaure Salze, z. B. also das Natronsalz: $2 (NaO \cdot S_2O_2) + J = NaJ + NaO \cdot S_4O_5$.

---

## Pentathionsäure: $S_5 O_5$

135. Syn. Dreifachschwefelunterschwefelsäure. — Von Wakkenroder im Jahre 1845 entdeckt. Das Hydrat der Säure ist eine farblose Flüssigkeit, ohne Geruch, von bittersaurem Geschmacke und stark saurer Reaction. Sie ist beständiger, als ihre letzten zwei Vorgängerinen.

Sie entsteht durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf schweflige Säure bei Gegenwart von Wasser unter Abscheidung von Schwefel, denn: $5 HS + 5 S O_2 = S_5 O_5 + S_5 + 5 HO$.

---

NB. Die Besprechung der nitroschwefligen Säure $SO_2 NO_2$, und der Schwefelstickstoffsäuren Fremy's gestattet der Raum und die Bestimmung dieses Buches nicht.

---

136. Mit Wasserstoff verbindet sich der Schwefel zu Schwefelwasserstoff: HS und zu Wasserstoffhypersulphid: $HS_5$.

## Schwefelwasserstoff: HS.

Syn. Hydrogenium sulphuratum, Acidum hydrothionicum, Schwefelwasserstoffsäure. Aeltere Namen: Hepatische Luft, Schwefelleberluft.

Geschichte. Im Jahre 1772 von Scheele entdeckt, von Kirwan 1735 als Säure erkannt; seine Constitution wurde von Gay-Lussac und Thénard ermittelt.

Vorkommen. Entströmt den Vulkanen und den hepatischen Wässern; in sehr geringer Menge in der Luft, in Thier- und Pflanzenkörpern

vorkommend. Erzeugt sich bei der Fäulniss der eiweissartigen Körper, und wird in grosser Menge in Senkgruben, u. dgl. entwickelt.

Eigenschaften. Der Schwefelwasserstoff ist ein farbloses, nach faulen Eiern riechendes, eckelhaft schmeckendes, sauer reagirendes Gas, das weder die Respiration, noch die Verbrennung unterhält, selbst aber brennbar ist, und angezündet an der Luft mit blauer Flamme zu schwefliger Säure und Wasser verbrennt ($HS + O_3 = HO + SO_2$). Ist von 1,191 specifischem Gewichte, lässt sich durch Kälte und Druck zu einer farblosen Flüssigkeit verdichten, die bei — 85° C. in eine krystallinische Masse verwandelt wird.

Das Schwefelwasserstoffgas wird vom Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zu $2^1/_2$ Volumprocenten absorbirt (die erhaltene Flüssigkeit heisst Schwefelwasserstoffwasser, Aqua hydrosulphurata, und wird als Reagens gebraucht), vom Alkohol zu 6 Volum. Mit Sauerstoff bildet es Knallluft. Durch eine glühende Röhre geleitet zerfällt es in seine Bestandtheile; in wässeriger Lösung wird es durch den Sauerstoff der Luft unter Abscheidung des Schwefels zersetzt; ebenso wirken Chlor, Brom und Jod.

$HS + O = HO + S. — HS + J = HJ + S. — HS + Cl = HCl + S.$

Durch Erhitzen, ja schon durch Berührung mit einigen Metallen, z. B. Zinn, Blei, Silber, wird ihm der Schwefel entzogen und Wasserstoff in Freiheit gesetzt. Der Schwefelwasserstoff ist eine starke Sulphosäure.

Das Schwefelwasserstoffgas gehört unter die giftigsten Gasarten, indem es in geringer Menge eingeathmet Betäubung, Ohnmacht, Sopor, oft Convulsionen, in grösserer Menge den Tod durch Asphyxie bewirkt. Es gehört dem grössten Theile seiner Eigenschaften zufolge den narkotischen Giften an, wirkt zersetzend auf die Blutmasse, welche Eigenschaft es auch den septischen Giften angehörig macht. Chlor ist das beste Gegenmittel, und es sind Chlorräucherungen in von diesem Gase verpesteten Räumen von grossem Nutzen.

Nach Faraday starben Vögel in einer Luft, die $^1/_{1500}$, und ein Hund in einer Luft, die $^1/_{800}$ dieses Gases enthielt.

Es lässt sich dieses Gas sowohl durch seinen Geruch, als auch dadurch erkennen, dass mit Bleizuckerlösung getränktes Papier davon geschwärzt wird.

Darstellung. Man erhält diesen Körper am besten und reinsten durch Uebergiessen von Schwefeleisen, welches sich in einer Gasentbindungsflasche befindet, mit verdünnter Schwefelsäure, Waschen des sich entwickelnden Gases und Auffangen desselben über warmem Wasser, von dem es in sehr geringer Menge absorbirt wird. 137.

| $FeS$ | + | $HO.SO_3$ | = | $HS$ | + | $FeO.SO_3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Schwefeleisen | | Schwefelsäurehydrat | | Schwefelwasserstoff | | Schwefelsaures Eisenoxydul. |

Behufs der Darstellung des Schwefelwasserstoffwassers lässt man das Gas von kaltem Wasser im Woulff'schen Apparate absorbiren.

Die in der Pharm. austr. enthaltene Aqua hydrosulphuretica ist eine gesättigte Lösung des Gases in Wasser.

Anwendung findet dieser Körper ungemein häufig, und zwar in der Chemie, Pharmacie und Technik, als Reagens, Scheidungsmittel, zur Darstellung von Präparaten, u. s. w.

Hahnemann's Weinprobenflüssigkeit, Liquor probatorius Hahnemanni. In früherer Zeit wurde weit mehr als jetzt der Wein mit Bleizucker verfälscht. Zum Behufe der Erkennung des Bleizuckers (der aus Bleioxyd und Essigsäure besteht) im Weine, fertigt man sich eine gesättigte Lö- 139.

sung von Schwefelwasserstoffgas im Wasser an, die etwas überschüssige Säure, am besten Weinsteinsäure enthält, aus dem Grunde, weil der Wein stets eisenhaltig ist, und Eisen aus sauern Lösungen durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt wird. Enthält der Wein die geringste Spur Bleizucker, so wird er auf Zusatz dieser Flüssigkeit sogleich schwarzbraun, bei einem grössern Gehalte schwarz gefärbt, und setzt einen schwarzen Niederschlag von Schwefelblei *) ab.

Was die Bereitung dieser Flüssigkeit betrifft, so erhält man selbe, indem man Schwefelcalcium mit ebenso viel Weinsteinsäure und einen Ueberschuss von Wasser **) in eine starke Flasche bringt, diese gut verschliesst, öfter umschüttelt, dann ruhig stehen lässt.

---

## Wasserstoffhypersulphid: $HS_5$.

139. Syn. Hydrothionige Säure. Entsteht beim vorsichtigen Eintröpfeln von Kaliumquinquissulphuret ($Ka\ S_5$) in überschüssige Salzsäure. $KaS_5 + HCl = KaCl + HS_5$.

Ist eine gelbliche, ölartige, widrig riechende Flüssigkeit, die süssbitterlich schmeckt und in ihren Eigenschaften an das Wasserstoffhyperoxyd erinnert.

Das Wasserstoffhypersulphid wird leicht zersetzt, was in der Hitze und durch einige Oxyde der Erzmetalle, durch Gold, Platin, etc., unter Feuererscheinung geschieht.

Hierbei zerfällt es in Schwefel und Schwefelwasserstoff.

---

Mit Stickstoff verbindet sich der Schwefel zu

## Schwefelstickstoff: $NS_2$.

140. Von Soubeiran entdeckt, von Fordos und Gélis rein dargestellt. Entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Schwefelchlorid. Das resultirende gelbe Pulver wird mit Wasser gewaschen und dann mit Schwefelkohlenstoff behandelt, um es vom anhängenden Schwefel zu befreien.

Dieser Körper bildet gelbe, durchsichtige, rhombische Prismen, die im Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether schwer, dagegen in Schwefelkohlenstoff leicht löslich sind, erhitzt, oder durch Schlag, Stoss u. dgl. unter Detonation zersetzt werden, und giftig wirken.

---

Mit Kohlenstoff bildet der Schwefel den

## Schwefelkohlenstoff: $CS_2$.

141. Syn. Sulphuretum carbonii, Alcohol sulphuris, Schwefelalkohol, Sulphocarbonsäure.

---

*) $PbO.\overline{Ac} + HS = PbS + HO.\overline{Ac}$
Essigsaures Bleioxyd + Schwefelwasserstoff = Schwefelblei + Essigsäure.

**) $CaS + HO + \overline{T} = CaO.\overline{T} + HS$.
Schwefelcalcium + Wasser + Weinsteinsäure = Weinsteinsaurer Kalk + Schwefelwasserstoff.

Geschichte. Im Jahre 1796 von Lampadius, später von Clement und Desormes entdeckt, welch' letztere seine wahre Zusammensetzung ermittelten.

Eigenschaften. Wasserhelle, sehr bewegliche, stark lichtbrechende, äusserst flüchtige, widrig riechende Flüssigkeit, kühlend aromatischen Geschmackes und 1,291 specifischen Gewichtes, erzeugt beim Verdunsten grosse Kälte, siedet bei 48° C., lässt sich unzersetzt destilliren und konnte bisher noch nicht im festen Zustande erhalten werden. Der Schwefelkohlenstoff löst Schwefel, Phosphor, Jod und viele andere Körper auf, von denen die meisten durch Verdampfen desselben krystallisirt erhalten werden können. Im Wasser löst er sich nur in sehr geringer Menge, lässt sich dagegen mit Alkohol und Aether, wie auch mit fetten und ätherischen Oelen, in jedem Verhältnisse mischen, ist sehr leicht entzündbar und verbrennt, angezündet, an der Luft zu schwefliger Säure und Kohlensäure. $CS_2 + O_6 = CO_2 + 2\,SO_2$.

Eine ganz geringe Quantität von Jod färbt den Schwefelkohlenstoff rosenroth, grössere Quantitäten färben ihn blauroth. Eingeathmet wirkt er ähnlich dem Chloroform, also als Anästheticum.

Seinem chemischen Verhalten nach gehört der Schwefelkohlenstoff in die Reihe der Sulphosäuren, indem er sich mit den elektropositiven Sulphometallen zu sulphokohlensauren Salzen (Sulphocarbonaten) verbindet, die theils in Wasser löslich, theils unlöslich sind, leicht zersetzt werden, und entstehen, wenn Schwefelkohlenstoff mit der Sauerstoffbase zusammenkommt, z. B. das sulphokohlensaure Kali:

| $3\,KaO +$ | $3\,CS_2$ | $=$ | $KaO.\,CO_2$ | $+$ | $2\,(KaS.\,CS_2)$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Kali | Schwefelkohlenstoff | | kohlensaures Kali | | sulphokohlensaures Kali. |

Wird die Lösung eines Sulphocarbonates mit einer Säure, z. B. Salzsäure, vorsichtig zersetzt, so scheidet sich eine ölartige, braune, leicht zersetzbare Flüssigkeit aus, die sauer reagirt, aus Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff besteht, und Kohlenschwefelwassertoffsäure, Wasserstoffsulphocarbonat, $HS.\,CS_2$, heisst.

$$KaS.\,CS_2 + HCl = KaCl + HS.\,CS_2.$$

Von der Xanthogensäure oder Aethersulphokohlensäure 142.
in der organischen Chemie.

Darstellung. Man erhält den Schwefelkohlenstoff durch Leiten von Schwefeldämpfen über glühende Kohlen, wobei sich beide Körper also gleich verbinden. Die in der erkälteten Vorlage sich ansammelnde Flüssigkeit ist von einem Gehalte an freiem Schwefel gelb gefärbt, wird durch Destillation davon befreit und so rein erhalten.

Auch durch Destillation eines Gemenges von Schwefelkies ($FeS_2$) und Kohle lässt sich Schwefelkohlenstoff darstellen, welches Verfahren Lampadius angab.

Anwendung findet dieser Körper in der Chemie, Pharmacie und Technik. In der Heilkunde braucht man ihn, so wie das Chloroform zum Narkotisiren.

---

## 6. Selen.

$$Se = 39{,}7.$$

Syn. Selenium. Weil es das Tellur (von tellus, die Erde) begleitet, 143.
wurde es Selen (von σελήνη, Mond) genannt.

Geschichte. Im Jahre 1817 von Berzelius im Schwefel von Fahlun entdeckt.

Vorkommen. In geringer Menge findet sich dieser Körper in der Natur, wo er theils frei, theils in Verbindung mit schweren Metallen an einigen Orten Schwedens hauptsächlich aber am Harze vorkommt. Da sich das Selen öfter, obwohl in sehr geringer Quantität, im Schwefel findet, so geht es in diesem Falle auch in die englische Schwefelsäure über, aus der es mit Wasser als rothes Pulver ausgefällt werden kann.

Eigenschaften. Dunkelbleigrauer, metallglänzender, an den Rändern roth durchscheinender, geruch- und geschmackloser Körper, von 4,32 specifischem Gewichte, muscheligem Bruche, der gepulvert scharlachroth erscheint, die Wärme und Electricität schlecht leitet, bei 100° C. weich wird, bei 105° schmilzt, bei 700° siedet, sich dabei in gelbe Dämpfe verwandelt, die in kalten Räumen sich als rothes, krystallinisches Pulver niederschlagen. Das Selen erscheint im amorphen und im krystallinischen Zustande, und zeigt in seinem chemischen Verhalten sehr grosse Aehnlichkeit mit dem Schwefel, mit dem es sich in jedem Verhältnisse zusammenschmelzen lässt.

Es lässt sich entzünden und verbrennt an der Luft unter Entwicklung eines intensiv rettigartigen Geruches (der vom Selenoxyde herrühren soll) zu seleniger Säure; dieser Geruch macht sich auch beim blossen Erhitzen des Selens an der Luft geltend. Durch Schmelzen mit Salpeter geht es in Selensäure über ($KaO \cdot NO_5 + Se = KaO \cdot SeO_3 + NO_2$), wird von concentrirter Schwefelsäure unverändert aufgelöst, bei deren Verdünnen mit Wasser es als rothes Pulver niederfällt, es ist in den Lösungen der ätzenden Alkalien auflöslich, damit Selenmetall und selenigsaures Salz bildend, z. B. $3\,KaO + 3\,Se = KaO \cdot SeO_2 + 2\,KaSe$.

Die alkalische Lösung wird an der Luft unter Fällung von Selen zersetzt, das sich hierbei in kleinen Krystallen ausscheidet. $KaSe + O = KaO + Se$. — Vom Königswasser und der Salpetersäure wird es in selenige Säure verwandelt.

144. Darstellung. Es wird sowohl aus dem Selenschwefel, als aus dem Selenbleie gewonnen. Aus letzterem erhält man es wenn man das gereinigte Selenblei ($Pb\ Se$) mittelst Salpetersäure in selenigsaures Bleioxyd ($PbO.\ SeO_2$) überführt, letzteres mit Schwefelsäure zersetzt, wodurch sich unlösliches schwefelsaures Bleioxyd und freie selenige Säure bilden. Durch heisses Wasser wird die selenige Säure entfernt, mit schwefligsaurem Ammon ($H_4NO.\ SeO_2$) zersetzt, auf diese Weise Selen gefällt, das man schmilzt und in Stangen- oder Medaillenform bringt.

$$SeO_2 + 2\,(H_4NO \cdot SO_2) = Se + 2\,(H_4NO \cdot SO_3).$$

Auch durch Erhitzen von Selenschwefel ($SeS_2$) mit Manganhyperoxyd ($MnO_2$) erhält man Selen. $SeS_2 + MnO_2 = Se + MnS + SO_2$.

Anwendung hat dieser Körper noch nicht gefunden.

---

145. Mit Sauerstoff bildet das Selen das problematische Selenoxyd, die selenige Säure ($SeO_2$), und dis Selensäure ($SeO_3$).

## Selenige Säure: $SeO_2$.

Bildet im wasserfreien Zustande farblose Nadeln, als Hydrat grosse, durchsichtige Säulen, ist in Wasser und Alkohol löslich, zieht aus der Luft Feuchtigkeit an, lässt sich sublimiren, treibt Salpetersäure und Kohlensäure aus deren Salzen aus, und bildet mit Basen sowohl neutrale, als saure, theils lösliche, theils unlösliche Salze. Durch Schwefelwasserstoff wird sie in Schwefelselen und Wasser umgewandelt. $SeO_2 + 2\,HS = SeS_2 + 2\,HO$.

Wird entweder durch Verbrennen von Selen im Sauerstoffgase, oder durch Behandlung desselben mit Königswasser erhalten. Ihre Salze sind denen der schwefligen Säure isomorph.

---

### Selensäure: $SeO_3$.

Im wasserfreien Zustande nicht, wohl aber als Hydrat, von dem sich die letzte Spur mechanisch beigemengten Wassers nicht trennen lässt, bekannt. In diesem Zustande stellt sie eine farblose, ölartige, ätzende Flüssigkeit dar, die sich mit Wasser unter Temperaturerhöhung in jedem Verhältnisse mischen lässt, aus der Luft Feuchtigkeit anzieht, und jenseits 280° C. in selenige Säure und Sauerstoff zerfällt. Die Säure löst neben andern Metallen auch Kupfer und Gold auf; mit Salzsäure digerirt wird sie zu seleniger Säure, wobei sich Chlor entwickelt. $SeO_3 + HCl = SeO_2 + HO + Cl$.

Man erhält sie durch Zersetzung des selensauren Bleioxydes mit Schwefelwasserstoff, Entfernung des entstandenen Schwefelbleies und vorsichtiges Concentriren der Flüssigkeit. $PbO. SeO_3 + HS = PbS + HO. SeO_3$.

Ihre Salze sind den entsprechenden schwefelsauren isomorph, wie überhaupt die Selensäure in ihrem Verhalten an Schwelsäure erinnert. Es unterscheiden sich jedoch die selensauren Salze von den schwefelsauren dadurch, dass sie auf glühende Kohlen geworfen verpuffen und mit Salmiak erhitzt Selen ausscheiden.

---

Mit Wasserstoff bildet das Selen den 146.

### Selenwasserstoff: HSe.

Farbloses, übelriechendes, ungemein giftiges Gas, welches vom Wasser absorbirt wird, an der Luft, angezündet, zu Wasser und seleniger Säure verbrennt, und aus den Lösungen der schweren Metallsalze meist dunkel gefärbte Selenmetalle herausfällt. Die wässerige Lösung dieses Gases wird an der Luft unter Abscheidung von Selen zersetzt.

Wird erhalten durch Zersetzung des Seleneisens mit Salzsäure.

$$FeSe + HCl = FeCl + HSe.$$

---

Mit Schwefel lässt sich Selen in jedem Verhältnisse zusammenschmelzen; indess fällt bei Behandlung der selenigen Säure mit Schwefelwasserstoff eine Verbindung von 1 Aeq. Selen mit 2 Aeq. Schwefel, der

### Selenschwefel: $SeS_2$.

heraus, der feucht citronengelb, getrocknet roth ist, an der Luft entzündet zu seleniger und schwefliger Säure verbrennt und sich unverändert destilliren lässt.

---

Es ist ein dem Rhodan analoges Radical das

### Selenocyan: $CyS_2$.

bekannt, nicht im freien Zustande, sondern in Verbindung mit Wasserstoff und Metallen.

Das Selenocyan gehört der Reihe der Halogene an.

---

## 7. Tellur.

$Te = 64{,}2$.

147. Syn. Tellurium, Sylvanium.

Geschichte. In den siebenbürgischen Golderzen im Jahre 1782 von Müller von Reichenstein entdeckt, von Bergmann als verschieden vom Antimon erklärt, von Klaproth 1798 näher untersucht, als Element erkannt und Tellur genannt. Berzelius hat genau das Tellur und seine Verbindungen studirt.

Vorkommen. Im freien Zustande selten. Mit Metallen in Verbindung in den siebenbürgischen Golderzen, im Schrifterz als Tellurblei, ferner als Tellurwismuth, Tellursilber, Tellursilbergold, u. s. w. in Ungarn, Siebenbürgen, Norwegen, Sibirien und Virginien.

Eigenschaften. Silberweisser, metallglänzender, spröder, leicht pulverisirbarer Körper, der leicht und zwar in Rhomboëdern krystallisirt, von 6,257 specifischem Gewichte ist, an der Luft und im Wasser unverändert bleibt, beim Schmelzen mit Salpeter zu Tellursäure, bei der Behandlung mit einigen mineralischen Säuren zu telluriger Säure oxydirt wird, Wärme und Elektricität schlecht leitet, in verschlossenen Gefässen bei starker Rothglühhitze im Wasserstoffstrome destillirbar ist, an der Luft erhitzt unter Verbreitung eines eigenthümlichen Geruches zu telluriger Säure verbrennt.

Löst sich in kalter concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe auf, aus welcher Auflösung es sich beim Verdünnen mit Wasser unverändert ausscheidet. In heisser concentrirter Kalilauge löset es sich ebenfalls unter Bildung von Tellurkalium und tellurigsaurem Kali; die Auflösung wird in der Kälte oder beim Verdünnen mit Wasser unter Tellurabscheidung zersetzt.

In chemischer Beziehung steht das Tellur dem Selen und Schwefel am nächsten, daher wir hier unter den Nichtmetallen aufführen.

Darstellung. Am einfachsten durch Glühen des Tellurwismuths ($BiS_3 + 2\ BiTe_3$) mit kohlensaurem Natron und Kohle, wobei sich Wismuth metallisch ausscheidet und sich Tellurnatrium und Schwefelnatrium bildet. Der Glührückstand wird mit Wasser ausgezogen, worin sich die beiden letztgenannten Verbindungen lösen; wird die Flüssigkeit in flachen Gefässen der Luft ausgesetzt, so scheidet sich Tellur ab, das durch Destillation gereiniget werden kann.

---

148. Mit Sauerstoff bildet das Tellur die tellurige Säure, $TeO_2$, und die Tellursäure, $TeO_3$.

Tellurige Säure. Entsteht bei Behandlung des Tellurs mit Salpetersäure. Vermischt man die Lösung mit Wasser, so fällt das Hydrat der Säure als weisses, im Wasser lösliches Pulver heraus, das in der Wärme sein Wasser verliert. Die wasserfreie Säure kann auch in Oktaëdern erhalten werden.

Sie ist frei, wie in ihren Salzen, ein heftiges Gift.

Sie bildet theils neutrale, theils doppelt, theils vierfachsaure Salze.

Tellursäure. Ist im wasserfreien und im Hydratzustande (sowohl als $HO.\ TeO_3$, als auch als $3\ HO.\ TO_3$) bekannt. Bildet als Trihydrat grosse Prismen, die im Wasser löslich sind.

Sie bildet neutrale, zweifach und vierfach saure Salze, die so wie die Säure giftig sind.

---

Dem Schwefel- und Selenwasserstoff analog ist der

Tellurwasserstoff, HTe. Farbloses, unangenehm riechendes Gas, höchst giftig, brennbar, wird vom Wasser absorbirt, welche Lösung an der Luft Tellur ausscheidet. Bei Einathmen dieses Gases, oder der Einnahme fester Tellurverbindungen haben Exspirationsluft, wie Excremente, längere Zeit knoblauchartigen Geruch.

Man erhält das Gas durch Zersetzung von Tellurzink (Zn Te) mit Salzsäure.

$$\text{Zn Te} + \text{HCl} = \text{Zn Cl} + \text{HTe}.$$

---

## 8. Chlor.

Cl = 35,5.

Syn. Chlorina, Chlorum, Halogenium, Acidum oxymuriaticum, Halogen, Chlorine, oxydirte oder dephlogistisirte Salzsäure. 149.

Geschichte. 1774 von Scheele entdeckt, der es dephlogistisirte Salzsäure nannte, also für einen zusammengesetzten Körper hielt. 1784 hielt Berthollet das Chlor für eine Verbindung von Sauerstoff mit Salzsäure und nannte es oxydirte Salzsäure.

Man nahm zu dieser Zeit im Chlor und in der Salzsäure das Radical Murium an und definirte Chlor als die höhere Oxydationsstufe dieses Radicales. 1809 zeigten Gay-Lussac und Thénard, dass Chlor nicht zersetzt werden könne und im Jahre 1810 machte Davy dessen Einfachheit zur vollkommnen Gewissheit.

Der Name Chlor wurde ihm von Davy wegen seiner grünlich gelben Farbe gegeben; χλωρος, grünlich gelb.

Vorkommen. Nur in Verbindung mit den Metallen und mit Wasserstoff. (Siehe übrigens unter den Chlorverbindungen der Metalle und unter Salzsäure.)

Eigenschaften. Grünlich gelbes, eigenthümlich riechendes Gas, das nicht das Athmen, wohl aber das Verbrennen unterhalten kann, selbst nicht brennbar ist, herbe und zusammenziehend schmeckt, vom kalten Wasser zu 2,75 Volumprocent aufgenommen wird, damit eine grünlichgelbe Flüssigkeit: Chlorwasser, Chlorina liquida, bildend, welche die Eigenschaften des gasförmigen Chlors hat, und woraus sich in der Kälte Chlorhydrat: Cl + 10 aq. in Krystallen ausscheidet.

Durch niedrige Temperatur und Compression lässt sich das Chlorgas in eine grünlichgelbe sehr flüchtige Flüssigkeit überführen. Es ist vom 2,47 specifischen Gewichte, verbindet sich mit vielen Körpern direkt unter Feuererscheinung, mit Wasserstoff unter Mitwirkung des Sonnenlichtes unter Explosion. Es zerstört Contagien und Miasmen, sowie Farb- und Riechstoffe, indem es sich mit deren Wasserstoff verbindet, daher seine Anwendung als Bleich- und desinficirendes Mittel. Es ist ein Oxydationsmittel, denn kommt es mit Körpern, bei Gegenwart von Wasser zusammen, so verbindet es sich mit dem Wasserstoffe des Wassers, macht aus letzterem den Sauerstoff frei, der oxydirend auf die Körper einwirkt.

In grösserer Menge eingeathmet bringt es den Tod durch Erstickung, in geringer Menge Entzündungen oder Reizungszustände der Schleimhäute der Luftwege, wie auch Lungenblutflüsse hervor. Gegenmittel sind: Ammoniak, Schwefelwasserstoff und das Cigarrenrauchen während der Operation.

Darstellung. Entweder durch Erhitzen von Manganhyperoxyd 150.

($MnO_2$) mit Salzsäure (HCl), wobei Chlor, Wasser und Chlormangan (MnCl) entstehen:

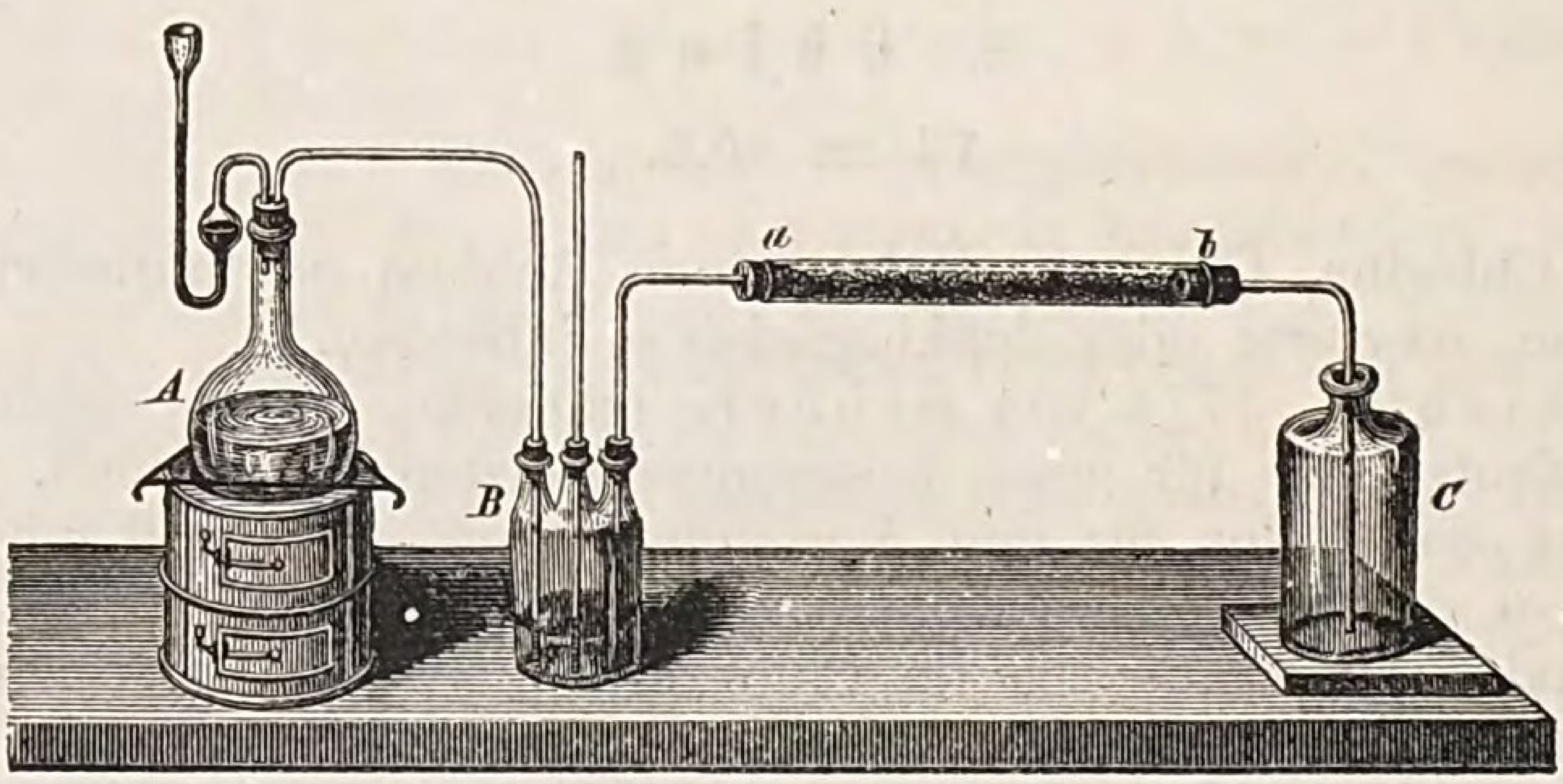
$$Mn\,O_2 + 2\,HCl = MnCl + 2\,HO + Cl.$$

oder durch Erhitzen von Manganhyperoxyd, Kochsalz (NaCl) und Schwefelsäure, wobei schwefelsaures Natron ($NaO.\ SO_3$) und schwefelsaures Manganoxydul ($MnO.\ SO_3$) entstehen und Chlor frei wird:

$$NaCl + MnO_2 + 2\,SO_3 = MnO \cdot SO_3 + NaO \cdot SO_3 + Cl.$$

Soll das Gas ganz rein und frei vom Wasser erhalten werden, so entwickelt man es in einem, Fig. 10 abgebildeten Apparate. Das Gefäss A

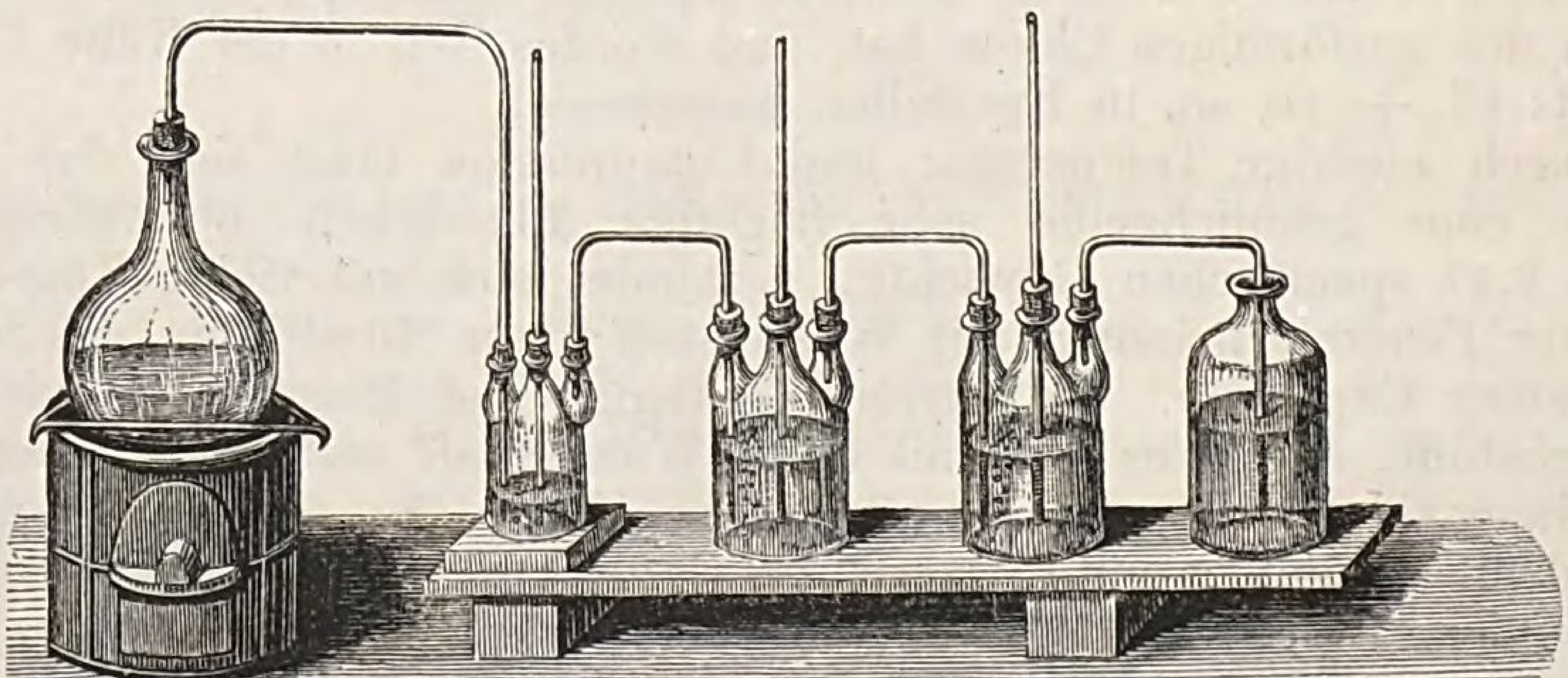
Fig. 10.




dient zur Entwicklung des Gases, B zum Waschen desselben, in der Röhre ab wird das Gas durch die darin befindlichen Chlorcalciumstücke getrocknet und in die trockene Flasche C mittelst eines bis fast an den Boden reichenden Glasrohres geleitet. Beim Einströmen des Gases in die Flasche wird die Luft nach und nach verdrängt und so erhält man endlich die Flasche nur mit Chlor gefüllt.

Behufs der Darstellung von Chlorwasser wird das gewaschene Gas in mit Wasser gefüllte Woulff'sche Flaschen geleitet, woselbst es absorbirt wird. Fig. 11.

Fig. 11.



Anwendung. In der Chemie und Pharmacie, theils als Oxydationsmittel, theils zur Darstellung verschiedener Präparate. In der Technik zum Bleichen der Leinewand.

In der Medicin als Chlorwasser, seltener innerlich, häufiger äusserlich zu Waschungen. Ferner zur Zerstörung von Contagien und Miasmen als

Chlorräucherung, die man am besten durch Behandlung eines guten Chlorkalkes mit Salzsäure in flachen Gefässen bereitet.

Die Pharm. austr., wie auch die Pharm. boruss. führen an die

Aqua chlorata.

Syn. Chlorina liquida, Liquor chlori, Aqua oxymuriatica, Chlorwasser, 151.
flüssiges Chlor, Chlorflüssigkeit.

Die Eigenschaften dieser Flüssigkeit wurden schon oben angeführt; zu erwähnen ist noch, dass selbe am Lichte unter Bildung von Salzsäure zersetzt wird, dann das blaue Lackmuspapier röthet, während es solches im reinen Zustande entfärbte. — $Cl + HO = HCl + O$.

---

Mit Sauerstoff verbindet sich das Chlor zu

| | |
|---|---|
| unterchloriger Säure | $ClO$ |
| chloriger Säure | $ClO_3$ |
| Unterchlorsäure | $ClO_4$ |
| Chlorsäure | $ClO_5$ |
| und Ueberchlorsäure | $ClO_7$ |

Die Chlorochlorsäure, $Cl_3 O_{13}$, ist eine Verbindung von chloriger Säure mit Chlorsäure: $ClO_3$ $2 ClO_5$, und die Chlorüberchlorsäure eine Verbindung von chloriger Säure mit Ueberchlorsäure: $ClO_3$ $2 ClO_7$.

## Unterchlorige Säure.

Im Jahre 1834 von Balard entdeckt.

Röthlich gelbes Gas von durchdringendem Geruche, wird vom Wasser zu 200 Volumsprocent absorbirt, damit eine orangegelbe, ätzende Flüssigkeit bildend, wird sehr leicht und durch viele Körper unter Explosion zersetzt, wirkt viel kräftiger bleichend als Chlor, zerstört organische Substanzen, lässt sich durch Kälte und Druck zu einer röthlich gelben, bei — 20° C. siedenden Flüssigkeit verdichten, und bildet mit Basen Salze, die als Bleichsalze bekannt sind. Durch Salzsäure wird daraus Chlor abgeschieden, denn: $ClO + HCl = HO + 2 Cl$.

Sie entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf Quecksilberoxyd (HgO); $2 HgO + 2 Cl = HgO. Hg Cl + ClO$; wie auch bei Einwirkung von Chlor auf ätzende oder kohlensaure Alkalien und ätzende alkalische Erden in der Kälte, z. B. $2 (KaO. CO_2) + 2 Cl = 2 CO_2 + KaCl + KaO \cdot ClO$. (Ein Näheres bei den unterchlorigsauren Salzen.)

---

## Chlorige Säure.

Von Millon zuerst dargestellt. 152.

Ist ein dunkel grüngelbes Gas von 2,646 spec. Gewichte, riecht der unterchlorigen Säure ähnlich, wird vom Wasser zu 5 Volumprocent absorbirt, bleicht Farbstoffe und zerstört organische Substanzen. Bei 75° C. wird sie unter kleiner Explosion zersetzt und detonirt beim Zusammentreffen mit einigen Körpern, z. B. mit Schwefel, Phosphor, u. s. f. Ihre Salze werden leicht in chlorsaure Salze und Metallchloride zersetzt.

Entsteht, wenn eine Lösung von chlorsaurem Kali in Untersalpetersäure enthaltender Salpetersäure mit reducirenden Substanzen, z. B. arseniger Säure, Zucker, u. A. m., zusammenkommt.

| $2(KaO.ClO_5)$ | $+ 2NO_4$ | $+ AsO_3$ | $= 2(KaO.NO_5)$ | $+ 2ClO_3$ | $+ AsO_5.$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Chlorsaures Kali | Untersalpetersäure | Arsenige Säure | Salpetersaures Kali | Chlorige Säure | Arsensäure. |

## Chlorsäure.

Von Gay-Lussac entdeckt.

Wasserfrei nicht, wohl aber als Hydrat und in Salzen bekannt. Als Hydrat ist sie eine farb- und geruchlose, sauer schmeckende und ebenso reagirende Flüssigkeit, die jenseits 40° C. zersetzt wird, mit Basen neutrale, meist lösliche, durch Schlag explodirende Salze gibt, Zink und Eisen unter Wasserstoffentwickelung auflöset ($HO + Zn + ClO_5 = H + ZnC. ClO_5$) und mit Salzsäure Chlor entwickelt ($ClO_5 + 5HCl = 5HO + 6Cl$).

Man erhält sie durch Behandlung des chlorsauren Barytes ($BaO. ClO_5$) mit Schwefelsäure, Trennung der Flüssigkeit vom unlöslichen schwefelsauren Baryt und Verdampfen derselben unter der Glocke der Luftpumpe über Schwefelsäure.

Die chlorsauren Salze entstehen, wenn Chlorgas mit den concentrirten heissen Lösungen der Alkalien oder alkalischen Erden zusammenkommt, wobei sich auch Chlormetall bildet, denn:

$$6KaO + 6Cl = KaO. ClO_5 + 5KaCl.$$

---

## Unterchlorsäure.

315. Von Davy und Stadion entdeckt, von Chenevix schon früher beobachtet.

Rothe, flüchtige, sehr unangenehm riechende, bei 20° C. siedende Flüssigkeit, die sehr leicht und heftig explodirt, vom Wasser in ziemlicher Menge aufgenommen wird und damit bei 0° ein krystallisirtes Hydrat bildet. Mit Basen gibt sie ein Gemenge von chlorigsauren, mit chlorsauren Salzen ($2KaO + 2ClO_4 = KaO. ClO_3 + KaO. ClO_5$), verhält sich mithin der Untersalpetersäure analog.

Sie entsteht neben Ueberchlorsäure, wenn chlorsaures Kali vorsichtig mit conc. Schwefelsäure behandelt wird, denn:

$$3(KaO. ClO_5) + 3SO_3 = 3(KaO. SO_3) + 2ClO_4 + ClO_7.$$

---

## Ueberchlorsäure.

Von Stadion entdeckt. — Als Hydrat und in Salzen bekannt.

Im concentrirten Zustande eine farb- und geruchlose, sauer schmeckende und ebenso reagirende Flüssigkeit von 1,82 specifischem Gewichte, lässt sich mit Wasser mischen, ohne Zersetzung destilliren und als Hydrat in vierseitigen Nadeln erhalten, bildet mit Säuren meist lösliche Salze, mit Ausnahme des schwerlöslichen Kalisalzes.

Man erhält die Säure durch Destillation des überchlorsauren Kali ($KaO. ClO_7$) mit Schwefelsäure.

---

154. Chlor verbindet sich mit Wasserstoff zu
Chlorwasserstoff . . . $HCl$ und dem
noch nicht genau bekannten Wasserstoffsuperchlorid . $HCl_2$.

## Chlorwasserstoff.

Syn. Acidum hydrochloricum, A. muriaticum, A. salis, Chlorwasserstoffsäure, Salzsäure, Kochsalzsäure, Salzgeist, Hydrochlorsäure.

Geschichte. Schon Ali Geber kannte diese Säure. Im 15. Jahrhunderte gewann sie Basilius Valentinus aus Kochsalz und Eisenvitriol, 1652 Glauber aus Kochsalz und Vitriolöl, 1794 stellte sie Pristley im gasförmigen Zustande dar. Berzelius, Davy, Gay-Lussac und Andere ermittelten ihre Bestandtheile.

Vorkommen. Im freien Zustande hauptsächlich den Vulkanen entströmend; auch findet man sie im Magensafte.

Eigenschaften. Farbloses, ungemein sauer schmeckendes, stechend sauer riechendes Gas, von 1,25 specifischem Gewichte, lässt sich durch Kälte und Druck zu einer farblosen, flüchtigen Flüssigkeit verdichten, reagirt stark sauer, wird vom Wasser in sehr grosser Menge und zwar bei gewöhnlicher Temperatur zu mehr, denn 400 Volumprocent, absorbirt, und bildet, an die Luft gebracht weisse Nebel. Es wird durch strömende Elektrizität sehr langsam, durch die höchsten Hitzegrade gar nicht zerlegt, und bildet mit den Metalloxyden Chlormetall und Wasser, $RO + HCl = RCl + HO$; unterhält das Athmen und Verbrennen nicht und ist selbst nicht brennbar. Es wirkt nachtheilig auf die Athmungsorgane, nicht aber in dem Maasse als das Chlor, ein und zerstört organische Substanzen Sie wird durch einige Metalle unter Freiwerden von Wasserstoff zersetzt.

Die Salzsäure gehört zu den ätzenden Giften.

In concentrirter wässeriger Lösung enthält sie 42% wasserfreier HCl, siedet bei 110° C. und stellt eine an der Luft rauchende, farblose Flüssigkeit von den Eigenschaften des Gases dar, die beim Verdünnen mit Wasser die Eigenschaft an der Luft zu rauchen verliert. Beim Erhitzen lässt sie salzsaures Gas fahren und es bleibt eine, 20% wasserfreier HCl enthaltende, nicht rauchende Flüssigkeit zurück, die man geruchlose Salzsäure nennt. Die Salzsäure des Handels (rohe Salzsäure) ist gewöhnlich von 1,16 specifischem Gewichte, von Eisenchlorid gelb gefärbt (die verdünnte mit Ammoniak gesättigte Flüssigkeit erzeugt mit Blutlaugensalz eine blaue, mit Rhodankalium eine blutrothe Färbung), enthält auch manchmal freies Chlor (lösst dann Goldblättchen auf), Schwefelsäure (weisser Niederschlag mit Chlorbaryumlösung), schweflige Säure (mit Schwefelwasserstoffwasser einen gelblich-weissen Niederschlag von Schwefel) und Chlorarsen (mit Zink arsenwasserstoffhaltiges Wasserstoffgas entwickelnd, dessen Flamme auf kaltes Porzellan streichen gelassen, darauf schwarzbraune Arsenflecken erzeugt).

Darstellung. In den chemischen Fabriken wird sie als Nebenpro- 155.
duct bei der Sodabereitung (nach dem Leblanc'schen Verfahren) in sehr grossen Quantitäten gewonnen. Im Kleinen und zwar rein, erhält man sie durch Destillation von reinem Kochsalze mit Schwefelsäurehydrat, Waschen des sich entwickelnden Gases, und, falls man sie als Gas haben will, Trocknen desselben und Auffangen über Quecksilber. Behufs der Gewinnung der wässerigen Säure lässt man das gewaschene Gas im Woulff'schen Apparate vom destillirten Wasser absorbiren. (Fig. 11.) Die Einwirkung von $HO \cdot SO_3$ auf NaCl ergibt $NaO \cdot SO_3$, welches in der Retorte zurückbleibt, und HCl.

Anwendung. In der Chemie, Pharmacie und Tecknik. In der Medicin innerlich und äusserlich in folgenden von der Pharm. austr. und der Pharm. boruss. beschriebenen Präparaten:

### Acidum hydrochloricum concentratum crudum.

Syn. Acid. muriaticum conc. crudum, Acidum hydrochloratum crudum, Acid. vel Spiritus salis fumans, concentrirte rohe Chlorwasserstoffsäure, conc. rohe Salzsäure, rauchende Salzsäure, rauchender Salzgeist.

Von dieser Säure war schon oben die Rede. Sie sei von 1,160 spe-

cifischem Gewichte und frei von Arsen, welches man auf die ebenfalls im vorigen Paragraphen angegebene Weise ermittelt.

Acidum hydrochloricum concentratum purum.

Syn. Acid. muriaticum conc. purum, reine concentr. Salzsäure.

Muss von den oben angegebenen Eigenschaften sein, in der Hitze ohne Rückstand verflüchtigen, 1,120 specifisches Gewicht haben, in 100 Theilen 24 Theile wasserfreier Säure enthalten, und frei von Arsen und allen andern Verunreinigungen sein.

Acidum hydrochloricum dilutum purum.

Syn. Acid. muriaticum dilutum, Spiritus salis acidus, verdünnte Salzsäure, verdünnte reine Chlorwasserstoffsäure, saurer Salzgeist.

Wird durch Vermischen gleicher Gewichtstheile der vorigen Säure und destillirten Wassers erhalten, enthält in 100 Theilen 12 Theile wasserfreier Säure, und habe ein specifisches Gewicht von 1,060.

---

## Königswasser.

156. Syn. Aqua regia, Acidum chloro-nitrosum, Acid. nitroso-muriaticum, Salpetersäure, Goldscheidewasser.

Geschichte. Das Königswasser war schon dem Araber Geber bekannt. E. Davy, Baudrimont und Gay-Lussac erforschten seine Natur.

Es wird (nach der Pharm. austr. Ed. V.) durch Zusammenmischen von 2 Theilen conc. Salzsäure mit 1 Theile conc. Salpetersäure erhalten, ist eine rothe, klare Flüssigkeit, von eigenthümlichem, chlorähnlichem Geruche, äusserst ätzend, löset die meisten Metalle, so auch Gold, den König der Metalle, auf und verwandelt sie in Chlormetalle. Sie besteht aus freiem Chlor, chlorsalpetriger Säure ($NO_2Cl$) und Chlorsalpetersäure ($NO_3Cl_2$), welche Bestandtheile daraus durch vorsichtige fractionirte Destillation abgeschieden werden können.

Ist eine sehr ätzende, giftige, in der Hitze leicht zersetzbare Flüssigkeit, die an einem kalten Orte und in der Dunkelheit aufzubewahren und vorsichtig zu handhaben ist. Am besten ex tempore zu bereiten.

Sie wird zu Bädern und Waschungen bei Haut-, Leber-, Lymphdrüsen- und syphilitischen Krankheiten im stark verdünnten Zustande gebraucht.

---

157. Chlor und Stickstoff verbinden sich zu

## Chlorstickstoff ($NCl_3$).

Syn. Doulong's explosives Oel. — 1812 von Doulong entdeckt.

Ist eine ölartige, dunkelgelbe, flüchtige, bei 100° C. mit sehr heftigem Knalle explodirende Flüssigkeit, die sich unter 90° destilliren lässt, sich in Schwefelkohlenstoff auflöset, mit Phosphor in Berührung gebracht, unter Explosion zersetzt wird. Bei der Zersetzung zerfällt der Chlorstickstoff in Stickstoff und Chlor. Unter Wasser wird er allmälig zersetzt, so auch durch Salzsäure und durch verdünntes Ammoniak.

$$NCl_3 + 4HCl = (H_4NCl) \text{ (Salmiak) } + 6Cl.$$
$$NCl_3 + 4H_3N = 3(H_4NCl) + 2N.$$

Dieser höchst gefährliche Körper entsteht, wenn eine grosse Menge Chlorgas durch Ammoniakflüssigkeit geleitet wird, wo er sich dann am Boden des Gefässes in Form gelber Tropfen ausscheidet.

$$4H_3N + 6Cl = 3(H_4NCl) + NCl_3.$$

---

Der Kohlenstoff bildet mit Chlor folgende, die anorganische Chemie interessirende, Verbindungen: 158.

Kohlenstoffchlorür oder Halb-Chlorkohlenstoff . . . . $C_2Cl$
Kohlenstoffchlorid oder Einfach-Chlorkohlenstoff . . . $CCl$
Kohlenstoffsuperchlorür oder Anderthalb-Chlorkohlenstoff $C_2Cl_3$
Kohlenstoffsuperchlorid oder Zweifach-Chlorkohlenstoff $CCl_2$.

Kohlenstoffchlorür. Bildet feine farb- und geschmacklose, eigenthümlich-riechende Nadeln, ist unlöslich im Wasser, löslich in Aether und Alkohol, lässt sich unzersetzt sublimiren.

Entsteht, wenn der Dampf des Kohlenstoffchlorids durch eine glühende Röhre geleitet wird. $2CCl = C_2Cl + Cl$.

Kohlenstoffchlorid. Farblose, im Wasser unlösliche, in Alkohol, Aether und ätherischen Oelen lösliche Flüssigkeit, siedet bei 122° C. und ist von 1,62 spec. Gewichte. Ist brennbar, wird durch Chlor in $C_2Cl_3$ verwandelt. Wird erhalten durch Destillation von $C_2Cl_3$ mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium: $KaS \cdot HS$, Versetzen des Destillats mit Wasser, wodurch sich unser fraglicher Körper ausscheidet. $C_2Cl_3 + KaS \cdot HS = 2CCl + KaCl + HS + S$.

Kohlenstoffsuperchlorür. (Heisst auch: Kohlenstofftrichlorid.) Entsteht durch Einwirkung von Chlor auf das Oel des ölbildenden Gases (Vinylchlorür-Chlorwasserstoff: $(C_4H_3)\,Cl \cdot HCl$) unter Mitwirkung des Sonnenlichtes. $(C_4H_3)\,Cl \cdot HCl + 8Cl = 2C_2Cl_3 + 4HCl$.

Ist ein in farblosen rhombischen Prismen krystallisirender, im Wasser unlöslicher, in Alkohol, Aether, fetten und ätherischen Oelen löslicher Körper, campherartigen Geruches, ohne Geschmack, schmilzt bei 160° C., siedet bei 180°, ist sublimirbar, schwer verbrennlich, wurde von King in der asphyktischen Cholera und von Tuson bei Krebs und Gangraena senilis empfohlen, und soll sich nach Clarus in der Cholera bewährt haben. Seiner Wirkung nach scheint es den stärkeren Diaphoreticis anzugehören.

Kohlenstoffsuperchlorid. Entsteht durch Einwirkung von Chlorgas auf leichtes Kohlenwasserstoffgas (Methylwasserstoff: $(C_2H_3)\,H$) oder auf Chloroform (Formylsuperchlorid: $C_2HCl_3$) unter Mitwirkung des Sonnenlichtes.

$(C_2H_3)\,H + 8Cl = 2CCl_2 + 4HCl$. — $C_2HCl_3 + 2Cl = 2CCl_2 + HCl$.

Farblose, angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit, im Wasser unlöslich, in Weingeist und Aether löslich, brennbar, siedet bei 77° C. und wird, durch eine glühende Röhre geleitet, in Chlor, Kohlenstoffsuperchlorür und Kohlenstoffchlorid zersetzt. Mit weingeistiger Kalilösung behandelt gibt es $KaCl$ und $KaO \cdot CO_2$, denn: $3KaO + CCl_2 = 2KaCl + KaO \cdot CO_2$.

---

Das Chlor verbindet sich mit dem Schwefel zu: 159.

Schwefelchlorür oder Halb-Chlorschwefel . . . $S_2Cl$
Schwefelchlorid oder Einfach-Chlorschwefel . . $SCl$
Schwefelsuperchlorür oder Zweifach-Chlorschwefel $SCl_2$.

Das Schwefelsesquichlorür: $S_4Cl_3$ ist eine Verbindung von Schwefelchlorür mit Schwefelchlorid: $S_2Cl \cdot 2SCl$.

Schwefelchlorür. Rothgelbe, ölartige, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit, von unangenehmem Geruche, saurem Geschmacke, 1,68 specif. Gewichte, siedet bei 139° C., lässt sich destilliren; der Dampf wirkt als grosser Reiz auf die Schleimhäute. Durch Wasser wird dieser Körper allmälig in Wasser, Salzsäure, schweflige Säure und Schwefel zerlegt. Löset sich in Schwefelkohlenstoff, Alkohol und Aether auf, wird durch Phosphor und einige Metalle zersetzt. Schwefel löst sich in Schwefelchlorür in grosser

Menge (über 60%) auf und kann beim Verdampfen der Lösung krystallisirt erhalten werden.

Wird erhalten, wenn man Chlorgas über schmelzenden Schwefel leitet. Das Destillat wird, da es überschüssigen Schwefel enthält, durch nochmalige Destillation gereinigt. — Dieser Körper wird in der Technik zum Vulkanisiren des Cautschuk's mit Vortheil angewendet.

NB. Warum macht man von diesem Präparate, das immerhin dem Schwefel vorzuziehen, in der Heilkunde keinen Gebrauch?

Schwefelchlorid. Rothe, stark nach Chlor und Schwefelchlorür riechende, scharf schmeckende Flüssigkeit von 1,62 specif. Gewichte, lässt an der Luft Chlorgas fahren, was im Sonnenlichte unter Explosion geschieht. Siedet bei 50° C., wobei unter Freiwerden von Chlor Schwefelsesquichlorür destillirt, verbindet sich mit Ammoniak und wird durch Wasser zersetzt.

Entsteht durch fortgesetzte Einwirkung von Chlor auf Schwefelchlorür.

Schwefelsuperchlorür ist nur in Verbindung mit Schwefelmetallen bekannt, scheint sich als Sulphosäure zu verhalten und entsteht, in Verbindung mit Schwefelmetall, durch Einwirkung von Chlor auf Metallhypersulphuret.

---

Chlor bildet mit Cyan drei Verbindungen, die alle sehr giftig sind und theils bei Einwirkung von Chlor auf Cyanquecksilber, theils auf Blausäure entstehen. Diese sind:

Das feste Chlorcyan $Cy_3Cl_3$
das flüssige Chlorcyan $Cy_2Cl_2$
und das gasförmige Chlorcyan $CyCl$.

---

## 9. Brom.

$Br = 80$.

160. Syn. Bromium, Bromina.

Geschichte. Im Jahre 1826 von Balard in der Mutterlauge der Meersalzsiedereien entdeckt. Der Name Brom wurde von dem Worte βρῶμος, Gestank, hergeleitet.

Vorkommen. An Natrium und Magnesium vornehmlich gebunden im Meerwasser, im Steinsalze, in den Salzsoolen und in vielen kochsalzhältigen Mineralwässern; in den Meerpflanzen, in den Meerthieren und in der Luft über dem Meere, worin die Bromverbindungen in geringer Menge suspendirt sind. Auch hat man Bromsilber in Mexiko gefunden.

Eigenschaften. Braunrothe, in dünnen Schichten hyancinthroth durchscheinende Flüssigkeit, von 2,97 specif. Gewichte, starkem, chlorähnlichem Geruche und ätzend herbem Geschmacke, ist im Wasser in geringer, in Alkohol und Aether in sehr grosser Menge löslich, siedet bei 63° C. und lässt sich destilliren. Unter —7° C. erstarrt es, indem es sein Volum bedeutend verkleinert zu einer blättrig krystallinischen, glänzenden Masse von bleigrauer Farbe. Verbindet sich bei niedriger Temperatur mit Wasser zu in rothen Oktaëdern erscheinendem Bromhydrat: $Br + 10aq$. Die wässerige Lösung wird am Lichte analog dem Chlorwasser zersetzt, es bildet sich nämlich unter Freiwerden von Sauerstoff Bromwasserstoffsäure: $HBr$. Das Brom zerstört Farb- und Riechstoffe, Contagien und Miasmen, färbt die Haut dunkelgelb, wirkt auf den Organismus im hohen Grade giftig ein, gehört im reinen Zustande zu den Aetz-, in Verbindung mit andern

Körpern in kleinen Dosen zu den auflösenden Mitteln, verbindet sich mit vielen Körpern direkt, oft unter Feuererscheinung, bildet mit Stärkemehl eine orangefarbene Verbindung.

Das Brom ist ein sehr flüchtiger Körper, verdampft sehr schnell, braunrothe Dämpfe bildend, ist daher in sehr gut geschlossenen Gefässen aufzubewahren; es wird von Schwefelsäure nicht verändert und erzeugt, mit den Lösungen der ätzenden Alkalien zusammengebracht, Brommetall und bromsaures Salz.

Darstellung. Die nach Ausscheidung des Kochsalzes aus dem 161. Meerwasser zurückbleibende Mutterlauge wird durch Abdampfen von den schwefelsauren, u. dgl. Salzen befreit, in welchem Zustande sie dann nur wenig Chlor-, meist Bromverbindungen (und zwar vorzüglich Brommagnesium: MgBr) enthält. Man destillirt nun selbe mit Braunstein ($MnO_2$) und Schwefelsäure, lässt das frei werdende Brom in kaltem Wasser verdichten, und reinigt es wenn nöthig durch Destillation.

$$MgBr + MnO_2 + 2SO_3 = MgO \cdot SO_3 + MnO \cdot SO_3 + Br.$$

Schwefelsaure Magnesia und schwefelsaures Manganoxydul bleiben in der Retorte zurück.

Chemisch rein erhält man Brom durch Destillation chemisch reinen Bromkaliums: KaBr mit reinem Braunstein und Schwefelsäure. In früherer Zeit war die Darstellung des Brom sehr complicirt, daher war auch dessen Preis ein verhältnissmässig sehr theurer.

Anwendung. In der Daguerrotypie; ferner in der Chemie und Pharmacie zur Darstellung verschiedener Körper. In der Medicin hat man es zu Räucherungen, in wässeriger Lösung gegen Struma, Scrophulosis, chronische Hautkrankheiten u. s. f., angewendet. Gegenwärtig hört man von dessen Gebrauch nicht mehr viel.

---

Mit Gewissheit kennt man nur eine Verbindung des Broms mit Sauer- 162.
stoff: die

Bromsäure: $BrO_5$. Wasserfrei noch nicht bekannt. Im wasserhaltigen Zustande ist sie eine farb- und geruchlose, sauer schmeckende und ebenso reagirende Flüssigkeit, die jenseits 100°C. in ihre Bestandtheile zerfällt, was auch durch sehr viele Körper, z. B. Salzsäure, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Bromwasserstoffsäure, geschieht. Sie lässt sich mit Wasser in jedem Verhältnisse mischen, bildet mit Basen meist krystallisirbare Salze, die beim Erhitzen in Brommetall und Sauerstoff zerfallen und durch starke Säuren meist unter Abscheidung von Brom zersetzt werden. Bromsäure entsteht bei der Einwirkung von Brom auf die Lösungen ätzender Alkalien oder alkalischer Erden, z. B. $6BaO$ (Baryt) $+ 6Br = 5BaBr + BaO \cdot BrO_5$. — Man erhält sie durch Zersetzung des bromsauren Baryts durch Schwefelsäure (was aber sehr vorsichtig geschehen muss), Abfiltriren vom Niederschlage und Verdampfen der Flüssigkeit unter der Glocke der Luftpumpe über Schwefelsäure. $BaO \cdot BrO_5 + SO_3 = BaO \cdot SO_3 + BrO_5$.

---

Mit Wasserstoff verbindet sich das Brom zu: 163.

Bromwasserstoffsäure: HBr. Farbloses, stechend riechendes, an der Luft weisse Nebel bildendes Gas, welches vom Wasser in sehr grosser Menge absorbirt wird, durch Druck und Kälte zu einer farblosen Flüssigkeit, bei noch grösserer Kälte zum Erstarren gebracht werden kann. Es wird durch einige Metalle, durch Chlor, durch Hitze u. s. f. unter Abgabe von Brom zersetzt. Die wässerige Hydrobromsäure ist farblos, raucht an

der Luft, erleidet daselbst keine Veränderung und siedet, so sie von 1,48 specifischem Gewichte ist, bei 126° C.

Sie wird durch Zersetzung des Bromphosphors ($PBr_3$) mit Wasser erhalten; das gewaschene und getrocknete Gas fängt man bestens über Quecksilber auf. $PBr_3 + 3HO = PO_3$ (phosphorige Säure) $+ 3HBr$. Wasserhaltig durch Destillation von Bromkalium entweder mit verdünnter Schwefelsäure oder mit wässeriger Phosphorsäure, $KaBr + HO.SO_3 = KaO.SO_3 + HBr$, wobei man das sich entwickelnde Gas, nachdem es gewaschen, vom Wasser absorbiren lässt; oder durch Einleiten von HS in Wasser, worin sich Brom befindet, $Br + HS = HBr + S$. Hierbei scheidet sich Schwefel ab, den man durch Filtriren oder Absetzenlassen von der Flüssigkeit trennen kann.

Die Bromwasserstoffsäure verhält sich der Salzsäure analog, bildet mit Salpetersäure eine Art Königswasser, welches Gold zu Bromgold auflöset, und gibt mit Sauerstoffbasen Brommetall und Wasser.

---

164. Die Verbindungen des Broms mit Stickstoff, zum explosiven Bromstickstoff, $NBr_3$, mit Schwefel, Selen, u. dgl. haben kein praktisches Interesse und sind auch noch nicht ganz genau erforscht. Das

Chlorbrom, BrCl, welches einen Bestandtheil der hochgepriesenen Dr. Landolfi'schen Paste ausmacht, ist eine rothgelbe, sehr flüchtige, im Wasser lösliche, Flüssigkeit, die mit Aether behandelt an diesen Brom abgibt. Mit ätzenden Alkalien und alkalischen Erden gibt diese Verbindung Chlormetall und bromsaures Salz. — Entsteht durch Einleiten von Chlorgas in Brom.

---

## 10. Jod.

$J = 127.$

165. Syn. Jodium, Jodina, Jodine.

Geschichte. Vom pariser Sodafabricanten Courtois im Jahre 1811 in der Mutterlauge der Kelp- und Varecsoda entdeckt. Der Name Jod wurde von ἰώδης, veilchenblau, wegen der violetten Farbe seiner Dämpfe, hergeleitet.

Vorkommen. In Verbindung mit Metallen der Alkalien und alkalischen Erden im Meerwasser, in einigen Mineralwässern, in den Seepflanzen (Tangen, Algen, Moosen), daher es im Kelp und Varec, die aus der Asche der See- und Strandpflanzen gewonnen werden, vorfindig, ferner in den Meerthieren, daher auch im Stockfischleberöl.

Es soll auch in ganz geringer Quantität in der Luft enthalten sein und seine Abwesenheit daselbst soll Ursache der in gewissen Gegenden endemischen Kröpfe sein.

Im Mineralreiche wurde Jod als Jodsilber in einigen Silberzen Amerika's gefunden.

Eigenschaften. Graphitfarbene, metallglänzende, krystallinische Blättchen, eigenthümlichen, chlorähnlichen Geruches und scharf herben Geschmackes, die im Wasser in ganz geringer Menge, in Alkohol, Aether, ätherischen Oelen, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, u. dgl. leicht löslich sind, bei 107° C. schmelzen, bei 180° sieden, dabei in violette Dämpfe verwandelt werden, die sich in kalten Räumen verdichten. Es ist von 4,9 specifischem Gewichte, weich, leicht zerreiblich; gehört in die Reihe der stärksten Aetzmittel, in geringer Gabe zu den kräftig solvirenden, harn-

und speicheltreibenden Mitteln, nimmt seine Hauptrichtung zum Blute und dem Lymph- und Drüsensysteme, sonderlich zu den Speicheldrüsen, in deren Secret es sich sehr bald nach der Einverleibung und sehr lange nachweisen lässt; bewirkt beim unvorsichtigen oder längern Gebrauche Schwund drüsiger Organe; die Haut wird durch Jod braun gefärbt. Als Gegengift wird Stärkekleister und Magnesiamilch empfohlen. Das specifische Gewicht seines Dampfes ist 8,7. Der Dampf wirkt heftig reizend auf die Schleimhäute der Luftwege.

In der Hitze wird das Jod durch Salpetersäure in Jodsäure ($JO_5$) verwandelt, mit ätzenden Alkalien und alkalischen Erden gibt es Jodmetall und jodsaures Salz. Es gehört zur Klasse der Halogene, bildet mit Metallen salzartige Verbindungen und vereinigt sich mit vielen Körpern direkt und unter Feuererscheinung.

Bei langsamer Zersetzung der wässerigen Jodwasserstoffsäure an der Luft, bei vorsichtiger Sublimation, beim langsamen Verdampfen seiner Auflösung in Jodkalium, u. s. w. scheidet es sich in deutlich ausgebildeten, manchmal ziemlich grossen, spitzen rhombischen Oktaëdern aus.

Seine Auflösung in Schwefelkohlenstoff ist intensiv violett, bei sehr geringen Mengen von Jod rosenroth, was zur Erkennung dieses Körpers dient. Freies Jod wird durch Stärkemehlkleister dunkelblau gefällt (Jodstärke), zerstört organische Substanzen, ist ein schlechter Leiter der Wärme und Elektrizität, wird in wässriger Lösung am Lichte entfärbt, indem sich Jodsäure und Jodwasserstoff bilden; es verdampft bei allen Temperaturen.

Es wird mit Schwefelantimon, Braunstein, Kohle, Eisenhammerschlag, Graphit, u. dgl. verfälscht vorgefunden, welche Verfälschungen sich leicht dadurch entdecken lassen, dass man entweder das zu untersuchende Jod einer Sublimation unterwirft, oder in Alkohol auflöset; in beiden Fällen bleiben die Verunreinigungen zurück.

Darstellung. Die Mutterlauge der Kelpsoda wird durch Abdam- 166.
pfen und Krystallisirenlassen von den darin enthaltenen löslichen schwefelsauren und kohlensauren Salzen, sowie von den Chlorverbindungen (grösstentheils) befreit und in Bleigefässen mit Braunstein und Schwefelsäure destillirt. Sie enthält hauptsächlich Jodnatrium: NaJ.

$$NaJ + MnO_2 + 2\ SO_3 = NaO\,.\,SO_3 + MnO\,.\,SO_3 + J.$$

Das sublimirende Jod wird mit sehr kaltem Wasser gewaschen, schnell zwischen Löschpapier getrocknet und durch nochmalige Sublimation gereinigt.

Früher leitete man in die obgedachte Lauge, Chlorgas, wodurch Jod herausfiel, das man weiter wie angegeben behandelte.

---

Freies Jod lässt sich an den oben angegebenen Eigenschaften erkennen. In Verbindungen lässt es sich dadurch nachweisen, dass man selbe, so sie unlöslich sind, mit Schwefelsäure oder mit Schwefelsäure und $MnO_2$ erhitzt, wobei, wenn wirklich Jod vorhanden, sich violette Dämpfe entwickeln, sind sie dagegen löslich, so versetze man sie mit einer starken Säure und gebe Stärkekleister hinzu; bei Gegenwart von Jodverbindungen scheiden Säuren hieraus Jod ab, das mit Stärkemehlkleister dunkelblaue Jodstärke gibt. Auch kann man durch Einleiten von Chlorgas Jod fällen und dieses an seinen Eigenschaften erkennen.

Lösliche Jodverbindungen werden ferner durch Quecksilberchlorid scharlachroth, durch Palladiumchlorür braunschwarz (Palladiumjodür) ge-

fällt. Das Palladiumjodür hinterlässt beim Glühen reines Palladium, woraus sich die Menge des Jod berechnen lässt.

---

Anwendung. In der Chemie, Pharmacie und Daguerrotypie. In der Heilkunde innerlich bei Scrophulosis, Syphilis, u. s. w., wie auch äusserlich. Die Pharm. austr. Ed. V. lässt

Tinctura jodinae, Jodtinktur, durch Auflösen von 1 Theil Jod in 16 Theilen rectificirtem Weingeist bereiten. Die erhaltene Tinktur wird in gutgeschlossenen Gefässen aufbewahrt; sie ist dunkelbraunroth und lässt auf Wasserzusatz den grössten Theil des Jod fallen; wird meist Statt des freien Jod verwendet.

---

167. Mit Gewissheit kennt man zwei Oxydationsstufen des Jod nämlich die

Jodsäure . . . $JO_5$

und Ueberjodsäure . $JO_7$.

Jodsäure. Geruchloses, sauer schmeckendes, im Wasser und Weingeist lösliches, krystallinisches Pulver, als Hydrat: $HO . JO_5$ rhombische Säulen bildend, die in der Hitze ihr Wasser verlieren und sich nicht in Alkohol lösen. Jenseits 200° C. wird die Säure in ihre Bestandtheile zerlegt. Sie bildet mit Basen die jodsauren Salze, die beim Glühen in Jodmetall und Sauerstoff zerfallen, meist krystallisirbar und häufig auch löslich sind. Die Jodsäure bildet mit Säuren krystallisinische Verbindungen, wird durch schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Jodwasserstoff, Untersalpetersäure, phosphorige Säure, Salzsäure, gewisse Alkaloide, u. dgl. zersetzt und oxydirt mit Ausnahme von Platin und Gold die meisten Metalle.

Wird erhalten durch Zersetzung des jodsauren Barytes mit Schwefelsäure, Filtriren und Abdampfen der Lösung, oder durch Erhitzen von Jod mit Salpetersäurehydrat. Im erstern Falle erhält man das Hydrat, im zweiten die wasserfreie Säure.

Ueberjodsäure. Im wasserfreien Zustande nicht gekannt. Als Hydrat: $5\,HO . JO_5$ zerfliessliche rhomboidale Prismen darstellend, die bei 130° C. schmelzen, gegen 200° Wasser und Sauerstoff verlieren und $JO_5$ zurücklassen. Dieser Körper ist in Wasser und Alkohol löslich, wird leicht zersetzt, und bildet mit Basen die überjodsauren Salze, die in der Hitze zersetzt werden.

Entsteht, wenn man durch eine siedende Lösung von Natronhydrat ($NaO . HO$) und jodsaurem Natron ($NaO . JO_5$) Chlorgas leitet,

$$3\,(NaO . HO) + NaO . JO_5 + 2\,Cl = (2\,NaO . 3\,HO . JO_7) + 2\,NaCl.$$

Das überjodsaure Natron ($2\,NaO . 3\,HO . JO_7$) scheidet sich aus, wird alsdann in Wasser gelöst und mit salpetersaurem Silberoxyd zersetzt, der entstandene aus $2\,AgO . 3\,HO . JO_7$ bestehende Niederschlag gibt bei Behandlung mit Salpetersäure $AgO . JO_7$ in orangefarbenen Krystallen, die mit Wasser in Berührung in freie $JO_7$ und unlösliches $2\,AgO . 3\,HO . JO_7$ zerfallen. Die vom Niederschlage befreite Flüssigkeit wird erst im Wasserbade eingeengt, später unter der Glocke der Luftpumpe über einem Schwefelsäure enthaltenden Gefässe verdunstet, wo sich endlich das oberwähnte Hydrat in Krystallen ausscheidet.

Die Unterjodsäure: $JO_4$ und Jodunterjodsäure: $J_5O_{19}$ sind von Millon entdeckt, aber noch nicht genau erforscht worden.

---

Mit Wasserstoff verbindet sich das Jod zu 168.
Jodwasserstoffsäure, Acidum hydrojodicum, HJ. Ist ein farbloses, stechend riechendes, sauer schmeckendes und ebenso reagirendes Gas, welches an der Luft weisse Nebel bildet, nicht brennbar ist, sich durch Kälte und Druck zu einer farblosen, an der Luft rauchenden, Flüssigkeit verdichten lässt, die bei sehr grosser Kälte krystallinisch erstarrt. Es wird vom Wasser in sehr bedeutender Menge aufgenommen, damit eine farblose, nicht rauchende, Flüssigkeit bildend, die im Zustande der grössten Concentration von 1,7 specif. Gewichte ist, an der Luft zersetzt wird, indem sich der ätmosphärische Sauerstoff mit dem Wasserstoffe der Säure verbindet und Jod ausgeschieden wird, welches die Flüssigkeit braun färbt, später aber sich in Krystallen absetzt.

Die Hydrojodsäure wird durch Oxydationsmittel, wie auch durch viele Metalle z. B. Kalium, Quecksilber, Zink, u. dgl. zersetzt und zerfällt jenseits 130° C. in ihre Bestandtheile.

Wasserfrei enthält man sie durch Zersetzung des Jodphosphors mit Wasser, $PJ_3 + 3\,HO = PO_3 + 3\,HJ$. Im wasserhaltigen Zustande durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in Wasser, worin sich Jod suspendirt befindet. $HS + J = HJ + S$.

Die Flüssigkeit wird schnell vom sich abscheidenden Schwefel befreit und in gut geschlossenen kleinen Flaschen aufbewahrt. Wird hie und da innerlich angewendet, daher sie auch in einige Pharmakopoeen aufgenommen wurde.

---

Jodstickstoff, $NJ_3$, nach Bineau: $HJ_2N$, nach neueren Untersu- 169.
chungen: $H_3N\,.\,2\,NJ_3$. Ein schwarzgrauer, viel leichter als Chlorstickstoff und im trockenen Zustande von selbst explodirender Körper, der bei Einwirkung von Ammoniakflüssigkeit auf Jod entsteht, stets in kleiner Menge und sehr vorsichtig, am besten auf einem Uhrgläschen, zu bereiten ist.

Jodschwefel, $S_2J$. Von Gay-Lussac zuerst dargestellt. Wird durch Zusammenschmelzen von 4 Theilen Jod mit 1 Theil Schwefel erhalten, ist eine schwarzgraue, dem schwarzen Schwefelantimon ähnliche, trocken geruchlose, im Wasser unlösliche, strahlig krystallinische Masse, die an der Luft, beim Kochen mit Wasser, u. s. w., zersetzt wird, die Haut braun färbt, örtlich als reizend-solvirendes Mittel wirkt, gegen chronische Hautkrankheiten Anwendung findet und desshalb in einige Pharmakopoeen aufgenommen wurde.

Jodchlorür, JCl, ist eine röthlich gelbe, im Wasser und Weingeist lösliche Flüssigkeit stechenden Geruches und herben Geschmackes, die mit Ammoniak Jodstickstoff (und Salmiak) gibt, und entsteht, wenn Jod mit chlorsaurem Kali destillirt wird, oder wenn freies Chlor auf Jod einwirkt.

Jodsuperchlorür, $JCl_3$, bildet Nadeln, die bei 20° C. schmelzen, dann eine an der Luft rauchende, dunkelgelbe Flüssigkeit darstellen, welche durch Wasser schwierig gelöst, durch Alkohol und Aether zersetzt wird, und bei fortgesetzter Einwirkung von Chlor auf Jod, wie auch bei Behandlung der Jodsäure mit wasserfreier Salzsäure entsteht ($JO_5 + 5\,HCl = JCl_3 + 5\,HO + Cl_2$), wobei sich Chlor entwickelt.

---

## 11. Fluor.

Fl = 19.

170. Syn. Fluorum, Fluorina, Phthor (von φθόριος, zerstörend).

Geschichte. Von H. Davy in der Flussspathsäure entdeckt, von Ampére früher darin vermuthet, von Baudrimont, Knox und Louyet erforscht.

Vorkommen. In Verbindung mit Calcium, als Flussspath, in allen Reichen der Natur.

Eigenschaften und Darstellung. Dieser noch wenig gekannte, der Reihe der Halogene angehörende, Körper ist nach Louyet ein farbloses Gas, welches Glas angreift, sich mit den Metallen, Gold und Platin ausgenommen, verbindet und das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt.

Wird durch Zersetzung des Fluorquecksilbers (HgFl) mit Chlorgas in einem aus Flussspath angefertigten Gefässe erhalten.

Geht mit Sauerstoff keine Verbindung ein.

---

### Fluorwasserstoffsäure: HFl.

171. Syn. Acidum hydrofluoricum, Flusssäure, Flussspathsäure.

Geschichte. Im Jahre 1670 bemerkte Schwankhardt in Nürnberg, dass man mit Flussspath und Schwefelsäure in Glas ätzen könne, was Scheele 1771 einer eigenthümlichen Säure zuschrieb. Wenzel stellte diese Säure zuerst dar, die von Gay-Lussac und Thènard genau untersucht, indess für eine Sauerstoffsäure gehalten wurde. Ampère hielt sie zuerst für eine Wasserstoffsäure, Louyet stellte sie zuerst wasserfrei dar.

Eigenschaften. Farbloses, erstickend sauer riechendes, an der Luft rauchendes Gas, das vom Wasser begierig und in bedeutender Menge aufgenommen wird, damit eine rauchende, äusserst ätzende, giftige Flüssigkeit bildend, die Glas und die meisten Metalle auflöst, Blei, Silber, Gold und Platin, Harze, Cautschuck und Wachs nicht angreift, auf die Haut gebracht leicht grosse, fressende Geschwüre erzeugt, bei 15° C. siedet, Kieselsäure auflöset, damit Fluorkiesel und Wasser bildet ($3\,HFl + SiO_3 = SiFl_3 + 3\,HO$), welch ersterer sich mit der überschüssigen Flusssäure zu Kieselfluorwasserstoffsäure ($3\,HFl . 2\,SiFl_3$) verbindet.

Darstellung. Wird in Platingefässen durch Behandlung von gepulvertem Flussspath (Fluorcalcium: CaFl) mit concentrirter Schwefelsäure erhalten ($CaFl + HO . SO_3 = CaO . SO_3 + HFl$), das sich entwickelnde Gas wird durch wasserfreie Phosphorsäure getrocknet, oder wenn man wässrige Säure erhalten will, vom Wasser absorbiren gelassen. Die flüssige Säure wird in Platin- oder Cautschuckgefässen aufbewahrt.

Anwendung erleidet die Flusssäure in der Technik, sowohl in Dampf-, als in flüssiger Form, zum Aetzen des Glases.

---

## 12. Phosphor.

P = 32.

172. Syn. Phosphorus. (Abgeleitet von φωσφορος, Lichtträger.)

Geschichte. Im Jahre 1669 von Brandt in Hamburg bei Bearbeitung des Urines, im Jahre 1674 von Kunkel im Wittenberg entdeckt,

ohne dass letzterer von der von Brandt gemachten Entdeckung Kenntniss hatte. Henckel und Marggraf verbesserten die Darstellengsweise, Gahn und Scheele lehrten ihn 1769 aus Knochen bereiten.

Vorkommen. In den phosphorsauren Salzen, die in der Natur sehr weit und zwar in allen drei Reichen verbreitet sind, ferner als Phosphorwasserstoff, der beim Faulen der Proteïnstoffe entsteht.

(Siehe übrigens unter Phosphorsäure und den einzelnen phosphorsauren Salzen.)

Eigenschaften. Der Phosphor erscheint in vier allotropischen Modificationen, nämlich als blassgelber, durchscheinender, als rother, als weisser und als schwarzer Phosphor. Der gewöhnliche Phosphor ist lichtgelb, durchscheinend, fettglänzend, bei gewöhnlicher Temperatur biegsam, in der Kälte spröde, zeigt ein specifisches Gewicht von 1,83, schmilzt bei 44° C. zu einer leicht beweglichen, stark lichtbrechenden Flüssigkeit, siedet bei 290° C., ist destillirbar, im Wasser nicht, in Alkohol, Aether, fetten und ätherischen Oelen in geringer Menge löslich, dagegen löst er sich in grosser Menge in Schwefelkohlenstoff, Schwefelphosphor, Chlorschwefel und Chlorphosphor, aus welchen Lösungen er beim Verdunsten in Rhombendodekaëdern krystallisirt. Er ist weich, lässt sich mit dem Messer schneiden, verdampft bei allen Temperaturen; sein Dampf ist farblos und leuchtet im Dunklen, welches Leuchten im Dampfe des Steinöls, Terpentinöls, des Aethers, u. dgl. nicht stattfindet, da diese Körper die Oxydation verhindern, welche ja Ursache des Leuchtens ist.

An der Luft wird der Phosphor langsam unter Bildung weisser Nebel zu phosphoriger Säure oxydirt, welche Wasser und Sauerstoff anzieht und in flüssige Phosphorsäure übergeht, daher er feucht wird und nach und nach verschwindet. An der Luft erhitzt fängt er Feuer und verbrennt unter Verbreitung eines dicken weissen Rauches (wasserfreie Phosphorsäure) und unter Zurücklassung eines rothen Körpers (Phosphoroxyd), was auch durch Reibung, Druck, Stoss, Schlag, wie auch dadurch hervorgebracht wird, wenn mehrere Phosphorstücke an der Luft übereinander liegen; brennt unter Umherschleudern kleiner, brennender Phosphormassen, die auf die Haut kommend, daselbst tiefe Brandwunden erzeugen, woraus bösartige Geschwüre entstehen. Er ist löslich in ätzenden Alkalien, wobei sich Phosphormetall und unterphosphorigsaures Salz bilden (welch ersteres mit Wasser in selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff und in Metalloxyd zerfällt), ferner in kochender Salpetersäure, durch die er zu Phosphorsäure oxydirt wird.

Er hat einen widrig scharfen Geschmack und knoblauchartigen Geruch, bildet aus Sauerstoff bei Gegenwart von Wasserdämpfen Ozon, und gehört zu den stärksten ätzenden Giften. In Dampfgestalt längere Zeit eingeathmet, wie diess von den Arbeitern der Zündhölzchenfabriken geschieht, veranlasst er die Entstehung von Caries des Unterkieferknochens und Siechthum. Schmilzt man Phosphor unter Wasser und schüttelt so lange bis Gefäss und Flüssigkeit erkaltet sind, so hat man dadurch den Phosphor in Pulver verwandelt, in welchem Zustande man ihn granulirten Phosphor nennt.

Am Lichte, namentlich dem violetten, wie auch durch längeres Erhitzen auf 240° C. in einem Kohlensäurestrome, wird der Phosphor in die rothe Modifikation, in rothen oder amorphen Phosphor über, in der er fein zertheilt ein scharlachrothes Pulver, in Stücken eine braunrothe, spröde Masse, muscheligen, eisenschwarzen Bruches darstellt, die in den Menstruis, worin sich der gemeine Phosphor auflöset, unlöslich ist, beim Reiben, Druck, Schlag, u. dgl. sich nicht entzündet, an der Luft unverändert bleibt, von 2,1 specifischem Gewichte ist, mit brennenden Körpern in Be-

rührung gebracht sich wohl entzündet und ruhig verbrennt. Er geht bei einer Temperatur jenseits 260° C. in den gewöhnlichen Phosphor über.

Wenn Phosphor längere Zeit unter Wasser liegt, so überzieht er sich mit einer weissen, aus krystallinischem Phosphor bestehenden Rinde, die beim Berühren mit einem Eisendrahte abspringt. Giesst man geschmolzenen Phosphor urplötzlich in eiskaltes Wasser, so wird er schwarz. Der schwarze, so wie der weisse gehen beim Erhitzen in den gewöhnlichen über.

173. Darstellung. In den chemischen Fabriken wird Phosphor aus den Säugethierknochen gewonnen. Zu diesem Behufe werden die Knochen weiss gebrannt, wodurch ihre oranischen Bestandtheile zerstört werden und die Knochenerde zurückbleibt, die zumeist aus basisch-phosphorsaurem Kalke ($3CaO . PO_5$) und etwas kohlensaurem Kalke ($CaO . CO_2$), neben geringen Mengen anderer Salze, besteht. Die Knochenerde wird mit verdünnter Schwefelsäure digerirt, wobei $CO_2$ entweicht und die $SO_3$ auf den $3CaO . PO_5$ dergestalt einwirkt, dass schwefelsaurer Kalk (Gyps) und saurer phosphorsaurer Kalk ($2HO . CaO . PO_5$) entstehen, welch letzterer im Wasser aufgelöset bleibt, während der schwefelsaure Kalk als weisses unlösliches Pulver sich am Boden des Gefässes ablagert.

Die klare Lösung wird abgegossen, bis zur Syrupdicke abgedampft, dann mit Kohlenpulver vermengt und getrocknet. Alsdann bringt man die so zubereitete Masse in Steingutretorten, die in mit Wasser gefüllten Vorlagen münden. Die Retorten werden im Flammenofen bis zum Weissglühen erhitzt, bei welcher Temperatur die Kohle kräftig reducirend auf die Phosphorsäure wirkt, freien Phosphor und Kohlenoxyd erzeugend, was hier zunächst in Anbetracht kommt. $PO_5 + C_5 = 5CO + P$.

Der erhaltene Phosphor wird behufs der Reinigung unter Wasser durch Ziegenleder gepresst, dann unter warmem Wasser geschmolzen und mittelst einer eigenen Vorrichtnng in Stangenform gebracht. Er muss in gut geschlossenen, geschwärzten Gefässen unter Wasser an kühlen Orten aufbewahrt werden.

Der rothe Phosphor wird wie oben angegeben erhalten und durch Behandlung mit Schwefelkohlenstoff von anhängendem gemeinem Phosphor befreit.

174. Anwendung. In der Chemie, Pharmacie und Technik; in letzterer zur Anfertigung der Zündhölzchen und der Phosphorpillen*), die zur Vertilgung der Ratten und Mäuse dienen.

In der Medicin nur in sehr geringen Gaben als Reizmittel, z. B. in der asphyctischen Cholera, bei Lähmungen, Manie und Amaurose, als Aphrodisiacum, u. s. f.

Früher war die Auflösung in Aether als Phosphoräther und die in fetten Oelen als Phosphorliniment officinell.

Als Gegenmittel bei Vergiftungen ist der innerliche Gebrauch eines Gemisches von Magnesiemilch und Chlorwasser sehr zu empfehlen.

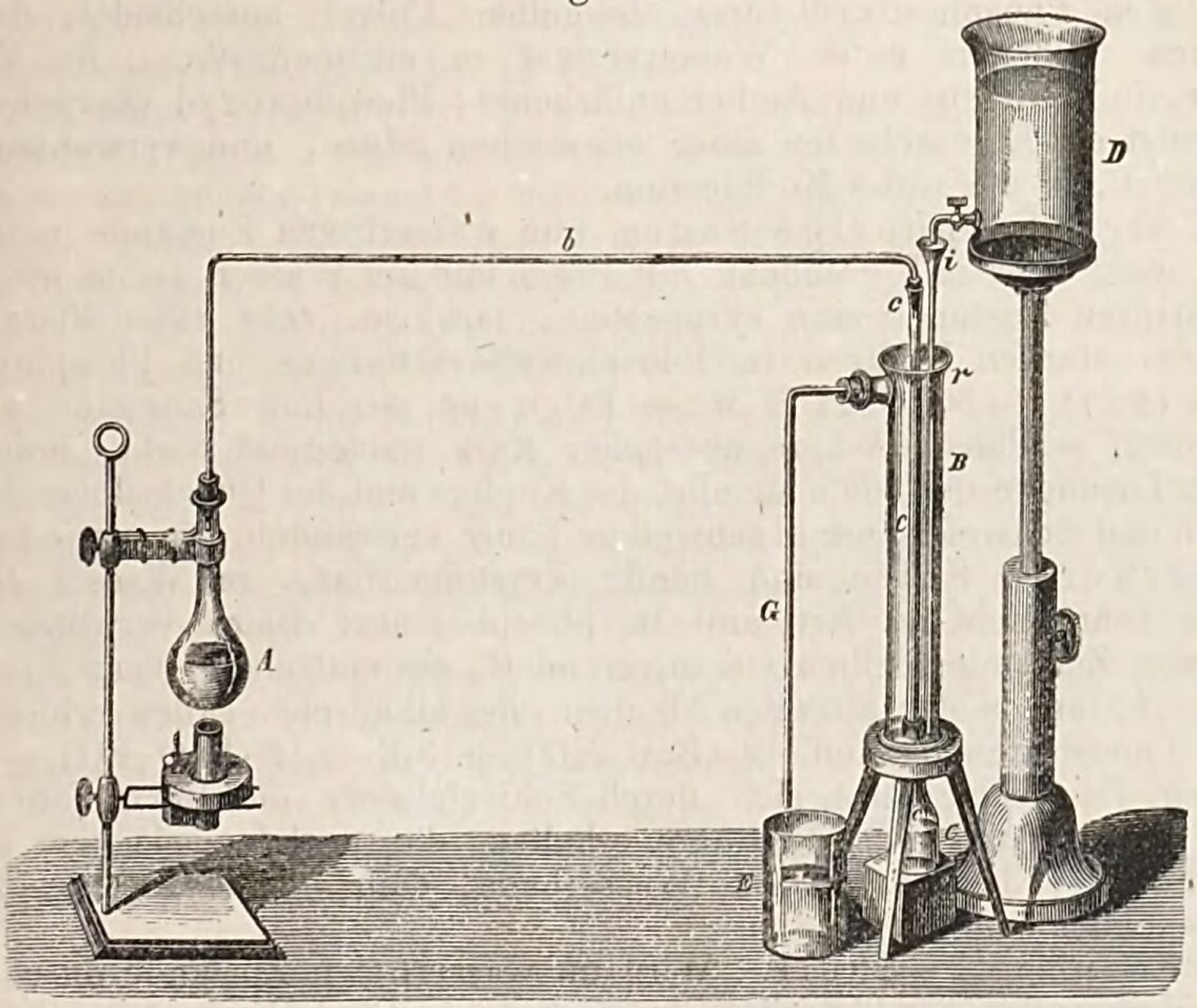
Verunreinigungen. Prüfung. Der im Handel vorkommende Phosphor ist oft mit Arsen und Schwefel verunreinigt. Kocht man selben mit Salpetersäure, so wird er in Phosphorsäure, das etwa vorhandene Arsen in Arsensäure und der Schwefel in Schwefelsäures verwandelt. Leitet man dann in die durch Eindampfen von aller Salpetersäure befreite Flüssigkeit HS, so schlägt sich gelbes Schwefelarsen nieder wenn Arsen, durch Vermischen der Flüssigkeit mit Chlorbaryumlösung weisser unlöslicher schwefelsaurer Baryt wenn Schwefelsäure zugegen.

---

*) Werden erhalten, wenn man in auf 46° C. erwärmtes Fett ein Stückchen Phosphor bringt, darin schmelzen lässt, dann durch schnelles Umrühren selben im Fett fein zertheilt und während dieser Operation Mehl hinzurührt. Der erhaltene Teig wird zu Pillen geformt, die man mit Mehl bestreut.

Der Phosphor wird häufig zu Vergiftungen gebraucht, seine Ausmittlung wird daher öfter Gegenstand gerichtlich-chemischer Untersuchung. Um ihn in Leichen, Speisen, u. dgl. nachzuweisen, verfährt man nach Mitscherlich am besten so, dass man die zu untersuchende Substanz mit Wasser und Schwefelsäure im Kolben A (Fig. 12) (über der Berzeliuslampe)

Fig. 12.




erhitzt, der mit der Röhre b in Verbindung steht, welche mit der durch ganz-kaltes Wasser beständig gekühlten, durch den Boden des Cylinders B gehenden, in die Flasche C mündenden, Röhre ccc verbunden ist. Die Röhre ccc wird durch eine Art Liebig'schen Kühlapparats beständig kalt gehalten, indem aus der Flasche D in den Trichter i kaltes Wasser fliesst, welches in das Gefäss B kommend, das wärmere Wasser verdrängt, das durch die Röhre g in das Gefäss E fliesst. Ist in der zu prüfenden Substanz wirklich Phosphor enthalten, so zeigt sich bei r im Dunklen das deutlichste Leuchten und am Boden der Flasche C sammeln sich Phosphorkügelchen, die an ihren Eigenschaften zu erkennen. Bei Gegenwart von Aether, ätherischen Oelen und Weingeist zeigt sich das Leuchten erst dann, bis diese Körper überdestillirt sind, weil sie bekanntlich das Leuchten des Phosphors verhindern.

---

Die Verbindungen des Phosphors mit Sauerstoff sind: 175.

Phosphoroxyd . . . . . . . . $P_2O$.
unterphosphorige Säure . . . PO
phosphorige Säure . . . . . $PO_3$
Phosphorsäure . . . . . . . . $PO_5$.

Phosphoroxyd. Ist in einer rothen und in einer gelben Modification bekannt. Erstere entsteht als rother Verbrennungsrückstand, wenn Phosphor an der Luft, oder im Wasser unter Sauerstoffgaszutritt verbrennt, wie auch beim Kochen desselben mit einer wässerigen Jod- oder Ueberjodsäure-

lösung, stellt einen rothen im Wasser, Weingeist u. s. f. unlöslichen, chemisch indifferenten Körper dar, der bei Glühhitze sich in Phosphor und in Phosphorsäure zersetzt: $5 P_2O = PO_5 + P_9$.

Die Lösung von Phosphor in Phosphorchlorür wird an der Luft zersetzt und scheidet phosphorsaures Phosphoroxyd als gelben Körper ab, der sich im Wasser löst, bei 80° C. in seine Bestandtheile zerlegt wird, wobei sich Phosphoroxydhydrat als gelbes Pulver ausscheidet, das bei stärkerem Erhitzen unter Wasserverlust in citronengelbes, im Wasser schwer, in Weingeist und Aether unlösliches, Phosphoroxyd übergeht. Dieses besitzt die Eigenschaften einer schwachen Säure, und verwandelt sich bei 300° C. in die rothe Modification.

Unterphosphorige Säure. Im wasserfreien Zustande nicht bekannt, wohl aber in Verbindung mit Basen und mit Wasser. Ist im möglichst concentrirten Zustande eine syrupartige, farblose, sehr saure Flüssigkeit, die beim starken Erhitzen in Phosphorwasserstoffgas und Phosphorsäure zerfällt ($2 PO + 3 HO = H_3P + PO_5$), an der Luft Sauerstoff anzieht und zuletzt in Phosphorsäure übergeht, stark reducirend wirkt, indem sie aus den Lösungen der edlen Metalle, des Kupfers und des Quecksilbers das Metall fällt und Schwefelsäure in schweflige Säure verwandelt. Die unterphosphorigsauren Salze sind häufig krystallisirbar, im Wasser löslich, werden sehr leicht oxydirt und in phosphorsaure Salze verwandelt, im trockenen Zustande bleiben sie unverändert; sie entstehen, wenn Phosphor mit den Lösungen der ätzenden Alkalien oder alkalischen Erden erhitzt wird neben Phosphorwasserstoff. $2 (BaO.HO) + 3 P = 2 (BaO.PO) + H_2P$. Aus dem Barytsalze lässt sich durch Schwefelsäure der Baryt fällen und so die wässerige Lösung der Säure erhalten, die, nachdem sie vom schwefelsauren Baryt befreit, erst im Wasserbade, dann im Vacuo über Schwefelsäure eingedampft wird.

Phosphorige Säure. Wird im wasserfreien Zustande durch langsames Verbrennen des Phosphors in einer engen Glasröhre unter spärlichem Luftzutritte als weisses, sublimirbares, sehr giftiges, an der Luft zu Phosphorsäure verbrennendes Pulver erhalten, das sich ungemein leicht im Wasser löst. Im wasserhaltigen Zustande erhält man sie durch Zersetzung des Phosphorsuperchlorürs: $PCl_3$ mit Wasser, $PCl_3 + 3 HO = PO_3 + 3 HCl$, Eindampfen der Lösung in einer Retorte, wobei HCl entweicht und phosphorige Säure als farblose, saure, syrupdicke Flüssigkeit zurückbleibt, die beim Verdampfen im Vacuo farblose, durchsichtige Krystalle des Hydrats: $3 HO . PO_3$ gibt. Sie ist ein kräftig reducirendes Mittel, bildet mit Basen die meist im Wasser löslichen phosphorigsauren Salze, die erhitzt in Wasserstoff und phosphorsaures Salz zerfallen. Die phosphorige Säure ist dreibasisch.

---

## Phosphorsäure: $PO_5$.

176. Syn. Acidum phosphoricum, Knochensäure.

Geschichte. Boyle kannte schon 1699 diese Säure, 1740 stellte sie Marggraf aus dem Harne, 1769 Scheele aus den Knochen dar; Lavoisier ermittelte ihre Zusammensetzung, Berzelius, Davy und Andere untersuchten sie genauer.

Vorkommen. In den phosphorsauren Salzen in allen Reichen der Natur. Diese Salze gelangen durch Kohlensäure haltiges Wasser gelöst in den Pflanzen- und Thierorganismus.

Eigenschaften. Sie ist im wasserfreien und im wasserhaltigen Zustande bekannt, und zwar bildet sie mit Wasser drei Hydrate: 1) Das Phosphorsäuremonohydrat, Phosphorsäureprotohydrat, a-Phos-

phorsäure, Metaphosphorsäure, auch einbasische Phosphorsäure genannt, $HO \cdot aPO_5$, 2) das Phosphorsäurebihydrat, Pyro- oder Paraphosphorsäure, Phosphorsäuredeutohydrat, b-Phosphorsäure, auch zweibasische Phosphorsäure genannt, $2\,HO . bPO_5$, und 3) das Phosphorsäureterhydrat, die gemeine oder c-Phosphorsäure, auch dreibasische Phosphorsäure geheissen, $3HO \cdot cPO_5$. Diesen drei Hydraten liegen drei verschiedene Modificationen der Phosphorsäure zu Grunde.

Die wasserfreie Phosphorsäure ist eine weisse, pulverige, nicht krystallinische Masse, die an der Luft begierig Feuchtigkeit anzieht und zerfliesst, ins Wasser geworfen das Geräusch des ins Wasser gesteckten glühenden Eisens verursacht, den Körpern Wasser entzieht und — so sie keines darin findet — wenn möglich solches aus deren Bestandtheilen bildet, was in der organischen Chemie häufig zur Darstellung gewisser Verbindungen benutzt wird.

Sie entsteht, wenn Phosphor an der Luft oder im Sauerstoffgase verbrennt, wobei sie sich in Form eines schneeähnlichen Pulvers an die Wände der Gefässe anlegt, von denen man sie mittelst eines Platinspatels abkehrt und schnell in sehr gut geschlossenen Gefässen aufbewahrt. Sie ist eine feuerbeständige Säure, die mit Basen verschiedenartige und interessante Verbindungen bildet.

Das Phosphorsäuremonohydrat ist eine glasartige, im Wasser sehr leicht lösliche, in wässeriger Lösung leicht in $2HO \cdot PO_5$, beim Kochen derselben in $3HO \cdot PO_5$ übergehende Masse, die Eiweisslösungen coagulirt, Silbersalze weiss, ebenso auch Baryt- und Kalksalze fällt, mit Basen nur eine Reihe von Salzen bildet und in mehreren Modificationen auftritt; nämlich als:

| | | |
|---|---|---|
| | Monometaphosphorsäure . . | $HO \cdot aPO_5$ |
| | Dimetaphosphorsäure . . . | $2HO \cdot 2aPO_5$ |
| | Trimetaphosphorsäure . . . | $3HO \cdot 3aPO_5$ |
| | Tetrametaphosphorsäure . . | $4HO \cdot 4aPO_5$ |
| und | Hexametaphosphorsäure . . | $6HO \cdot 6aPO_5$. |

Das Phosphorsäuremonohydrat entsteht beim Glühen der gemeinen Phosphorsäure, wie auch — und zwar in Verbindung mit Natron — beim Erhitzen des phosphorsauren Natron-Ammons $NaO \cdot H_4NO \cdot HO \cdot PO_5 = NaO \cdot PO_5 + 2HO + H_3N$.

Das Phosphorsäurebihydrat ist eine glasartige, sehr hygroskopische Masse, die beim Kochen mit Wasser in $3HO \cdot PO_5$ übergeht, Eiweiss coagulirt, mit Silbersalzen einen weissen erdigen Niederschlag gibt, mit Basen zwei Reihen Salze bildet, in deren erster beide, in deren letzter nur ein Aequivalent Wasser durch Base ersetzt ist ($RO \cdot HO \cdot PO_5$ und $2RO \cdot PO_5$), und entsteht wenn man entweder die Lösung der gemeinen Phosphorsäure so lange abdampft bis die zurückbleibende Flüssigkeit constant 200° C. zeigt, oder wenn man ein sogenanntes neutrales Salz der gemeinen Phosphorsäure glüht, wo sie entweder frei oder in Verbindung mit Basen zurückbleibt. Z. B. $2H_4NO \cdot HO \cdot PO_5 = 2HO \cdot PO_5 + HO + 2H_3N$. — $2NaO \cdot HO \cdot PO_5 = 2\,NaO \cdot PO_5 + HO$. Die glasartige Phosphorsäure der Apotheken besteht grösstentheils aus diesem Hydrate.

Das Phosphorsäuretrihydrat bildet im reinen Zustande harte, durchsichtige Krystalle, die an der Luft Feuchtigkeit anziehen und zerfliessen, in ihrer Lösung Eiweiss nicht coaguliren, mit Silbersalzen einen eigelben Niederschlag ($3AgO \cdot PO_5$) geben und mit Säuren drei Reihen Salze bilden, nämlich sogenannte basische, in denen alle drei Aequivalente des Hydratwassers durch Basen ersetzt sind, neutrale, in denen zwei, und saure

in denen nur ein Aequivalent Wasser durch Base ersetzt ist. $3RO.PO_5$. — $2RO \cdot HO \cdot PO_5$. — $RO.2HO.PO_5$ · So lernten wir schon die Formeln des basischen und sauren phosphorsauren Kalkes unter Phosphor kennen.

Dieses Hydrat entsteht beim Abdampfen der wässerigen Phosphorsäure, welches Abdampfen so lange vorgenommen werden muss, bis die Flüssigkeit 150° C. zeigt. Beim Abkühlen schiessen die oberwähnten Krystalle an.

177. In den Pharmakopoeen finden sich zwei Arten von Phosphorsäure verzeichnet, nämlich die flüssige und die glasartige. Erstere ist eine Auflösung des Phosphorsäuretrihydrats in Wasser und stellt eine farblose und geruchlose Flüssigkeit sauren Geschmackes dar, die sich mit Wasser und Weingeist in jedem Verhältnisse mischen lässt, mit Silbersalzen gelb gefällt wird und sich übrigens in chemischer Beziehung wie das Trihydrat verhält. Sie darf in Glasgefässen nur bis zu einem gewissen Grade abgedampft werden, weil sie sonst diese angreift, daher es nöthig ist das weitere Abdampfen in Platingefässen vorzunehmen.

Die neueste österreichische Pharmacopoe führt sie auf als Acidum phosphoricum purum und gibt an, dass sie in 100 Theilen 15 Theile wasserfreier Phosphorsäure enthalte und von 1,130 specifischem Gewichte sei. Das Acidum phosphoricum der Pharm. boruss. wird durch Behandlung des Phosphors mit Salpetersäure — wie unten angegeben — gewonnen, sei von 1,130 specif. Gewichte und enthalte in 100 Theilen 16 Theile wasserfreier Phosphorsäure.

Sie darf nicht mit Schwefelsäure (weisser in Säuren unlöslicher Niederschlag mit Chlorbaryum), Arsensäure (gelber Niederschlag von Schwefelarsen mit Schwefelwasserstoff), Erdsalzen (Trübung mit Aetzammoniak), Salpetersäure (gelbe Färbung der Indigolösung), phosphoriger Säure (schwärzliche Fällung mit Quecksilberoxydulsalzen) und Salzsäure (der durch salpetersaures Silberoxyd gefällte weisse Niederschlag verschwindet dann bei Behandlung mit $NO_5$ nicht) verunreiniget sein.

Das Acidum phosphoricum glaciale oder die glasartige Phosphorsäure wird in Fabriken dargestellt, erscheint in farb- und geruchlosen, sauer schmeckenden Krystallen, die an der Luft zerfliessen, im Wasser sehr leicht löslich und gewöhnlich mit Erdsalzen, manchmal auch mit Arsensäure, verunreinigt sind, daher zum innerlichen Gebrauche nicht taugen.

Die Phosphorsäure gehört im verdünnten Zustande zu den antiphlogistisch-tonischen, im wasserfreien oder concentrirten zu den ätzenden Mitteln.

178. Darstellung. Von der Darstellung der wasserfreien Säure und ihrer Hydrate war schon oben die Rede; es bleibt uns also noch die Erörterung der Bereitung der glasartigen und der wässerigen Phosphorsäure übrig. Wie schon bemerkt, wird die glasartige in den chemischen Fabriken dargestellt, zu welchem Behufe man das phosphorsaure Ammon glüht, oder die wässerige Säure zuerst in Glas- dann in Platingefässen einkocht und die rückständige, endlich schmelzende Masse erkalten lässt.

Zur Gewinnung des Acidum phosphoricum purum (vel liquidum) schreibt die neueste österreichische Pharmakopoe vor, die glasartige Säure der Fabriken in der sechsfachen Menge destillirten Wassers zu lösen und in die Flüssigkeit so lange Schwefelwasserstoffgas zu leiten, als noch solches absorbirt wird.

Man lässt einige Tage an einem kalten Orte stehen, erwärmt hernach das Fluidum behufs der vollständigen Austreibung des HS, filtrirt, und verdünnt so lange mit destillirtem Wasser bis sich das specifische Gewicht von 1,130 zeigt.

Das Einleiten von Schwefelwasserstoff hat den Zweck sämmtliches in

der Phosphorsäure etwa enthaltenes Arsen als gelbes Schwefelarsen herauszufällen.

Man kann auch noch wässerige Phosphorsäure durch Destillation von Phosphor mit mässig verdünnter Salpetersäure erhalten. Man erhitzt zu diesem Behufe kleine Phosphorstückchen mit ungefähr der fünfzehnfachen Menge der angegebenen Säure in der Retorte des Fig. 4 dargestellten Apparates, giesst nach einiger Zeit die in der Vorlage angesammelte Flüssigkeit in die Retorte zurück, und fährt mit dem Erhitzen so lange fort, bis aller Phosphor verschwunden ist. Die rückständige Flüssigkeit wird zur Entfernung der Salpetersäure zur Syrupdicke eingedampft, dann so lange mit destillirtem Wasser versetzt, bis sie das bestimmte specifische Gewicht zeigt.

Von einigen Pharmakopoeen wird noch ein Acidum phosphoricum ex 179.
ossibus angeführt, das man durch Behandlung der gepulverten weissgebrannten Knochen mit Schwefelsäure, Trennen der Flüssigkeit vom sich ausscheidenden Gypse, Versetzen derselben mit Weingeist erhält, wodurch noch die letzten Antheile von Gyps herausfallen, die Flüssigkeit wird dann durch Destillation vom Weingeiste befreit und nachher so lange mit destillirtem Wasser versetzt, bis sie vom bestimmten specifischen Gewichte ist. Sie enthält neben Phosphorsäure und saurem phosphorsaurem Kalke auch einige Erdsalze.

Anwendung erleidet diese Säure in allen Zuständen in der Chemie, im wässerigen in der Pharmacie und Technik, die Phosphorsäure aus Knochen wird zur Darstellung des phosphorsauren Natrons im Grossen gebraucht. In der Medicin wird das Acidum phosphoricum purum innerlich, seltener äusserlich verwendet.

---

Die Verbindungen des Phosphors mit Wasserstoff sind: 180.

Das Phosphorwasserstoffgas . . . $H_3P$
der flüssige Phosphorwasserstoff . $H_2P$
und der feste Phosphorwasserstoff . . $HP_2$.

Das selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas ($H_3P$ gemengt mit etwas dampfförmigen $H_2P$) ist von Gengember im Jahre 1783 entdeckt worden.

Phosphorwasserstoffgas ist ein farbloses Gas, eigenthümlichen unangenehmen Geruches, entzündet sich im reinen Zustande an der Luft nicht von selbst, verbrennt bis 100° C. erhitzt, oder mit einem brennenden Körper in Berührung gebracht, an der Luft zu Phosphorsäure und Wasser. Es ist vom 1,185 specifischen Gewichte, wird von den Lösungen der Kupferoxydsalze vollständig absorbirt, damit Wasser und Phospkorkupfer gebend, wird von Brom und Chlor zersetzt und entsteht beim Erhitzen der unterphosphorigen Säure an der Luft, wie auch beim Erwärmen weingeistiger Kalilösung mit Phosphor. $3(KaO \cdot HO) + 4P = 3(KaO \cdot PO) + H_3P$.

Ist dem Gase die geringste Menge Dampfes vom flüssigen Phosphorwasserstoffe beigemengt, so entzündet es sich an der Luft von selbst.

Flüssiger Phosphorwasserstoff. Dieser ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die bei 40° C. siedet, im Wasser unlöslich, sehr leicht zersetzbar ist, an der Luft verbrennt er auch in der Kälte zu Phosphorsäure und Wasser, durch Licht zerfällt dieser Körper sehr bald in den gasförmigen und festen Phosphorwasserstoff. Wird erhalten durch Zersetzung des Phosphorcalciums mit Wasser ($Ca_2P + 2HO = 2CaO + H_2P$) oder durch Erwärmen von Kalilauge mit Phosphor und Leiten des sich

entwickelnden Gases durch U förmige Röhren, die in einer Kältemischung stehen, in denen er sich alsdann verdichtet.

Wird Phosphor mit Kalilauge erhitzt, so entsteht Phosphorkalium und unterphosphorigsaures Kali (4 (KaO. HO) + 3 P = $Ka_2P$ + 2 (KaO. PO) + 4 HO), welch ersteres sich mit Wasser in Kali und $H_2P$ umsetzt ($Ka_2P$ + 2 HO = 2 KaO + $H_2P$). Der hier gebildete flüssige Phosphorwasserstoff wird aber alsogleich zum grössten Theile in den gasförmigen und festen zersetzt (5 $H_2P$ = 3 $H_3P$ + $HP_2$).

Dem entweichenden Phosphorwasserstoffgase sind immer geringe Spuren des flüssigen in Dampfgestalt beigemengt, daher es sich an der Luft oder im Sauerstoffgase von selbst entzündet und im letztern besonders glanzvoll verbrennt.

Der flüssige Phosphorwasserstoff wird durch Salzsäure in den gasförmigen und festen zersetzt, daher man bei der Behandlung des Phosphorcalciums mit Salzsäure kein selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas erhält.

181. Starrer Phosphorwasserstoff. Ist ein gelbes, geruch- und geschmackloses Pulver, welches an trockener Luft beständig ist, an feuchter aber zersetzt wird, an der Luft bis 200° C. erhitzt sich entzündet und verbrennt, was auch durch Schlag geschieht.

Er wird am Lichte, ferner durch Salpetersäure, Chlor, Aetzkali, durch die Salze der schweren Metalle, u. s. f. zersetzt, was durch manche dieser Körper beim Erwärmen unter Explosion geschieht. — Entsteht bei Zersetzung des flüssigen Phosphorwasserstoffes und lagert sich an den Wänden solcher Gefässe ab, worin aus Kali und Phosphor bereitetes, also selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas aufbewahrt wird.

---

182. Schwefel verbindet sich mit Phosphor zu:

| | |
|---|---|
| Phosphorsulphuret . . . . . | $P_2S$ |
| Unterphosphorigem Sulphid . . | PS |
| Phosphorigem Sulphid . . . . | $PS_3$ |
| Phosphorsulphid . . . . . . . | $PS_5$ |
| und Phosphorhypersulphuret . . . | $PS_{12}$. |

Die meisten dieser Körper sind von Berzelius entdeckt. Die erste und zweite Verbindung erscheinen in zwei Modificationen, in deren gewöhnlicher man den gewöhnlichen, in deren rother man den rothen Phosphor als existent annimmt.

Phosphorsulphuret. Farblose, wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die unterhalb 0° C. zu einem Gewebe halbdurchsichtiger mikroskopischer Krystalle erstarrt, an der Luft raucht, sich darin allmälig zu phosphoriger Säure unter Abscheidung von Schwefel oxydirt, leicht entzündlich ist und an der Luft zu schwefliger Säure und Phosphorsäure verbrennt. Beim Kochen mit Wasser, ferner durch Behandlung mit Schwefelkalium, Aetzkali, Aetznatron, u. dgl. wird es zersetzt; es ist unlöslich in Wasser, in sehr geringer Menge löslich in fetten und ätherischen Oelen, löst in der Wärme Phosphor auf, und erscheint auch, wie schon oben angegeben, in einer rothen Modification, die ein zinnoberrothes Pulver darstellt, welches geruch- und geschmacklos, im Wasser unlöslich ist und durch Digestion mit Salpetersäure zersetzt wird. Es geht beim Erhitzen in einem indifferenten Gase, z. B. im Wasserstoffgase, in die flüssige Modification über.

Diese Verbindung wird entweder durch vorsichtiges Zusammenschmelzen von 2 Aeq. Phosphor mit 1 Aeq. Schwefel im Wasserbade bei 60° C., oder durch Digestion von Phosphor mit einer alkoholischen Lösung von Fünffach Schwefelkalium erhalten.

Die rothe Modification wird durch vorsichtiges Erhitzen des flüssigen unterphosphorigen Sulphids mit einem Ueberchusse von wasserfreiem kohlensaurem Natron in einer verschlossenen Glasröhre im Sandbade, Behandeln der rothgewordenen Masse mit luftfreiem kaltem Wasser, Auswaschen und Trocknen des rückständigen rothen Pulvers erhalten. 183.

Unterphosphoriges Sulphid. Hellgelbe, klare, stark lichtbrechende Flüssigkeit, widrigen Geruches, destillirbar, angezündet zu schwefliger Säure und Phosphorsäure verbrennend, wird an trockner Luft langsam, an feuchter schneller zersetzt, erstarrt bei grosser Kälte krystallinisch, und erscheint auch in einer rothen Modification. Diese ist im trockenen Zustande ein pomeranzenrothes, geruch- und geschmackloses Pulver, bleibt an der Luft beständig, ist im Wasser und Weingeist unlöslich, geht bei der Destillation in die andere Modification über, verbindet sich mit Sulphobasen, verhält sich demnach als Sulphosäure. Bis 100° C. an der Luft erhitzt, fängt sie Feuer und verbrennt.

In der flüssigen Modification wird das unterphosphorige Sulphid durch Zusammenschmelzen gleicher Aequivalente Schwefel und Phosphor im Wasserbade, in der rothen durch Zersetzung seiner Verbindungen mit den Schwefelmetallen mit Salzsäure, Waschen und Trocknen des sich ausscheidenden rothen Pulvers erhalten.

Phosphoriges Sulphid. Blassgelber, geruch- und geschmackloser, undurchsichtiger Körper, der an der Luft bis gegen 100° C. erhitzt Feuer fängt und verbrennt, an trockener Luft beständig bleibt, an feuchter zersetzt wird, und sich mit elektropositiven Schwefelmetallen zu Sulphosalzen verbindet. Ist im Wasser unlöslich, in ätzenden Alkalien dagegeu löslich.

Man erhält diesen Körper durch Erhitzen von 1 Aeq. des rothen unterphosphorigen Sulphids mit 2 Aeq. Schwefel, wobei er unter heftiger Reaction sublimirt.

Phosphorsulphid. Ist ebenfalls eine Sulphosäure, erscheint als blassgelbes, krystallinisches Pulver, welches unlöslich im Wasser, löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien ist, an trockener Luft beständig bleibt, an feuchter zersetzt wird, und an der Luft erhitzt verbrennt. Es schmilzt noch unter dem Siedepunkte des Wassers und lässt sich sublimiren.

Wird erhalten, indem man 1 Aeq. des rothen unterphosphorigen Sulphids mit 4 Aeq. Schwefel in einer indifferenten Gassphäre zusammenschmilzt. — „Man darf es nicht wagen Schwefel und Phosphor in höherer Temperatur zusammenzuschmelzen, weil sonst das Gefäss unter ungemein heftiger Detonation zertrümmert, und Fladen der brennenden Masse umhergeschleudert werden, die auf die Haut kommend sehr gefährliche Verbrennungen veranlassen."

Das Phosphorhypersulphuret erscheint in gelben, dem krystallisirten Schwefel ähnlichen, Krystallen und hat die Zusammensetzung: $PS_{12}$. Wird durch Auflösen von Schwefel in flüssigem unterphosphorigem Sulphid bei ohngefähr 60° C. erhalten, aus welcher Lösung es sich beim Erkalten abscheidet.

---

Mit Chlor verbindet sich der Phosphor zu 184.

Phosphorchlorür . . . $PCl_3$

und Phosphorchlorid . . . $PCl_5$.

Phosphorchlorür, auch Phosphorsuperchlorür genannt, ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit eigenthümlichen Geruches, die bei 78° C. siedet, an trockener Luft nicht, wohl aber an feuchter zersetzt wird, sich in der Lichtflamme entzünden lässt, vom Wasser in Salzsäure und phosphorige Säure zersetzt wird, ebenso durch HS, $H_3P$, u. dgl., Zersetzung

erleidet, mit Chlorgas behandelt in $PCl_5$ übergeht und sich mit Ammoniak verbindet.

Wird durch Leiten von Chlorgas über schmelzenden Phosphor und Rectificiren des Destillates erhalten.

Phosphorchlorid, auch Phosphorsuperchlorid genannt, ist eine weisse krystallinische, sublimirbare, an der Luft (wegen Zersetzung) rauchende, in der Flamme der Spirituslampe brennbare Masse, die durch Wasser in HCl und $PO_5$ zersetzt wird, und entsteht, wenn die vorige Verbindung einige Zeit mit Chlorgas behandelt wird.

---

185. Genau sind zwei Verbindungen des Phosphors mit Jod bekannt, nämlich Phosphorjodid . . . $PJ_2$
und Phosphorsuperjodür . $PJ_3$.

Phosphorjodid. Hellorangerothe, abgeplattete Prismen, die an der Luft und im Wasser zersetzt werden, als Zersetzungsprodukte Phosphor, $PO_3$ und HJ liefern, bei 110° C. zu einer hellrothen Flüssigkeit schmelzen, und entstehen, wenn man 1 Aeq. Phosphor und 2 Aeq. Jod in Schwefelkohlenstoff auslöset und die Flüssigkeit erkältet. Es scheiden sich dann Krystalle dieses Körpers ab.

Phosphorsuperjodür. Dunkelrothe zerfliessliche Prismen, die bei 50° C. schmelzen, durch feuchte Luft und Wasser in $PO_3$ und HJ zersetzt werden, und durch Auflösen von 1 Aeq. Phosphor usd 3 Aeq. Jod in Schwefelkohlenstoff und starkes Abkühlen der Flüssigkeit erhalten werden können.

---

## 13. Arsen.

As = 75.

186. Syn. Arsenicum, Regulus arsenici, regulinisches oder metallisches Arsen.

Geschichte. Das regulinische Arsen war den Alten nicht bekannt, es wurde 1694 von Schröder und 1733 von Brandt dargestellt.

Vorkommen. Theils frei, z. B. als Scherbenkobalt oder Fliegenstein, theils in Verbindung mit Metallen, Schwefel, Sauerstoff u. dgl. weit verbreitet in der Natur.

Eigenschaften. Stahlgraue, metallglänzende, in nicht deutlichen spitzen Rhomboëdern krystallisirende Masse, die geruch- und geschmacklos, spröde, leicht pulverisirbar, an trockener Luft beständig und vom 5,96 specif. Gewichte ist. An feuchter Luft wird das Arsen oxydirt und überzieht sich demzufolge mit einer grauen Schichte, die aus einem Gemenge von metallischem Arsen mit arseniger Säure besteht, Arsensuboxyd genannt wird, und durch Chlorwasser entfernbar ist; bei 180° C. verflüchtiget es sich ohne vorher zu schmelzen, die Dämpfe sublimiren in kalten Räumen, was vollständig erst bei 700° C. geschieht (stellen, wenn kleine Mengen Arsen in einer Glasröhre sublimirt werden, einen dunkelbraunschwarzen Metallspiegel dar), und haben einen charakteristischen knoblauchartigen Geruch; ihr specifisches Gewicht = 10,37. Bei erhöhtem Drucke, z. B. in einer zugeschmolzenen Glasröhre, kann das Arsen zum Schmelzen gebracht werden. Es bleibt in luftfreiem Wasser unverändert, wird aber in lufthaltigem zu arseniger Säure oxydirt und in diesem Zustande als fliegentödtendes Mittel gebraucht. Beim Erhitzen an der Luft, sowie im Sauerstoffgase verwandelt

es sich in arsenige Säure, was im Sauerstoffgase unter Feuererscheinung geschieht, unter der es sich auch — besonders im pulverförmigen Zustande — mit andern Körpern, z. B. mit Chlor verbindet; es wird von Schwefelsäure in arsenige Säure ($As + 3SO_3 = AsO_3 + 3SO_2$), von Salpetersäure und Königswasser in Arsensäure verwandelt, bildet beim Schmelzen mit Alkalien Arsenmetall und arsenigsaures Alkali, geht beim Schmelzen mit Salpeter oder chlorsaurem Kali in Arsensäure über, die mit dem Kali in Verbindung tritt, wird von Salzsäure in geringer Menge gelöst, was auch durch fette Oele geschieht, und verbindet sich mit Metallen und Nichtmetallen.

Darstellung. Im Grossen aus den Arsenerzen durch Sublimation 187.
unter Luftabschluss. Es führt im Handel den Namen Fliegenstein, Fliegengift oder Scherbenkobalt. Im reinen Zustande erhält man es durch Reduction der arsenigen Säure mit Kohle ($AsO_3 + 3C = As + 3CO$). Das Sublimat ist in gut geschlossenen Gefässen aufzubewahren.

Anwendung erleidet das regulinische Arsen im unreinen Zustande zur Bereitung des Fliegenwassers, im reinen zur Darstellung einiger Arsenverbindungen, einiger Legirungen, der Schrote, u. dgl.

Es gehört mit allen seinen Verbindungen den ätzenden Giften an, die oft schon in sehr kleiner Dose die gefährlichsten Zufälle und den Tod herbeiführen.

---

Die Verbindungen des Arsens mit Sauerstoff sind: 188.
arsenige Säure . . . . $AsO_3$
und Arsensäure . . . . . $AsO_5$.

## Arsenige Säure.

Syn. Acidum arsenicosum, Oxydum arsenici album, Arsenicum album, Flores arsenici, weisses Arsenikoxyd, weisser Arsenik, Arsenikblumen. Aeltere und triviale Namen: Giftmehl, Rattenpulver, Hüttenrauch.

Geschichte. War schon im 8. Jahrhunderte dem Ali Geber bekannt.

Vorkommen. In geringer Menge als Arsenikblüthe in oktaëdrischen Krystallen als Anflug auf Gesteinen am Harze, in Böhmen u. s. w.

Eigenschaften. Die arsenige Säure ist amorph und dimorph, sie erscheint unter gewissen Umständen in Prismen, gewöhnlich in glänzenden Oktaëdern und ist dem Antimonoxyde isomorph. Die frisch bereitete Säure ist ein farbloses oder schwach gelblich gefärbtes Glas, ist amorph, von 3,73 specif. Gewichte, in 11,1 Theilen siedenden Wassers, sowie in heisser Salzsäure und Schwefelsäure löslich, aus welch letzteren sie beim Erkalten krystallisirt. Sie geht an der Luft in eine porzellanartige, undurchsichtige Modification über, die krystallinische arsenige Säure ist, ein specif. Gewicht von 3,69 hat, sich in 9,09 Theilen siedenden Wassers, wie auch in den übrigen Medien löst, und glasartig muscheligen Bruch zeigt. Beim Erhitzen verflüchtiget sich die arsenige Säure und sublimirt in glänzenden Oktaëdern; sie ist geruchlos, was auch von ihrem farblosen Dampfe gilt, hat einen schwachen scharfen, etwas süsslichen, widerlich zusammenziehenden, metallischen Geschmack, ist in Aetzammoniakflüssigkeit löslich, aus welcher Lösung sie beim Verdunsten krystallisirt, bildet mit heissen fetten Oelen schwarze, pflasterähnliche Massen; wird von Salpetersäure, Chlorwasser und Königswasser in Arsensäure verwandelt, wird durch viele Körper unter Ausscheidung von Arsen reducirt, z. B. durch Kohle, Wasserstoff, Cyankalium, Zink, phosphorige Säure, unterphosphorige Säure u. dgl., durch einige Körper oxydirt, wie wir diess schon oben von der Salpetersäure,



Staats-Bibliothek Bamberg

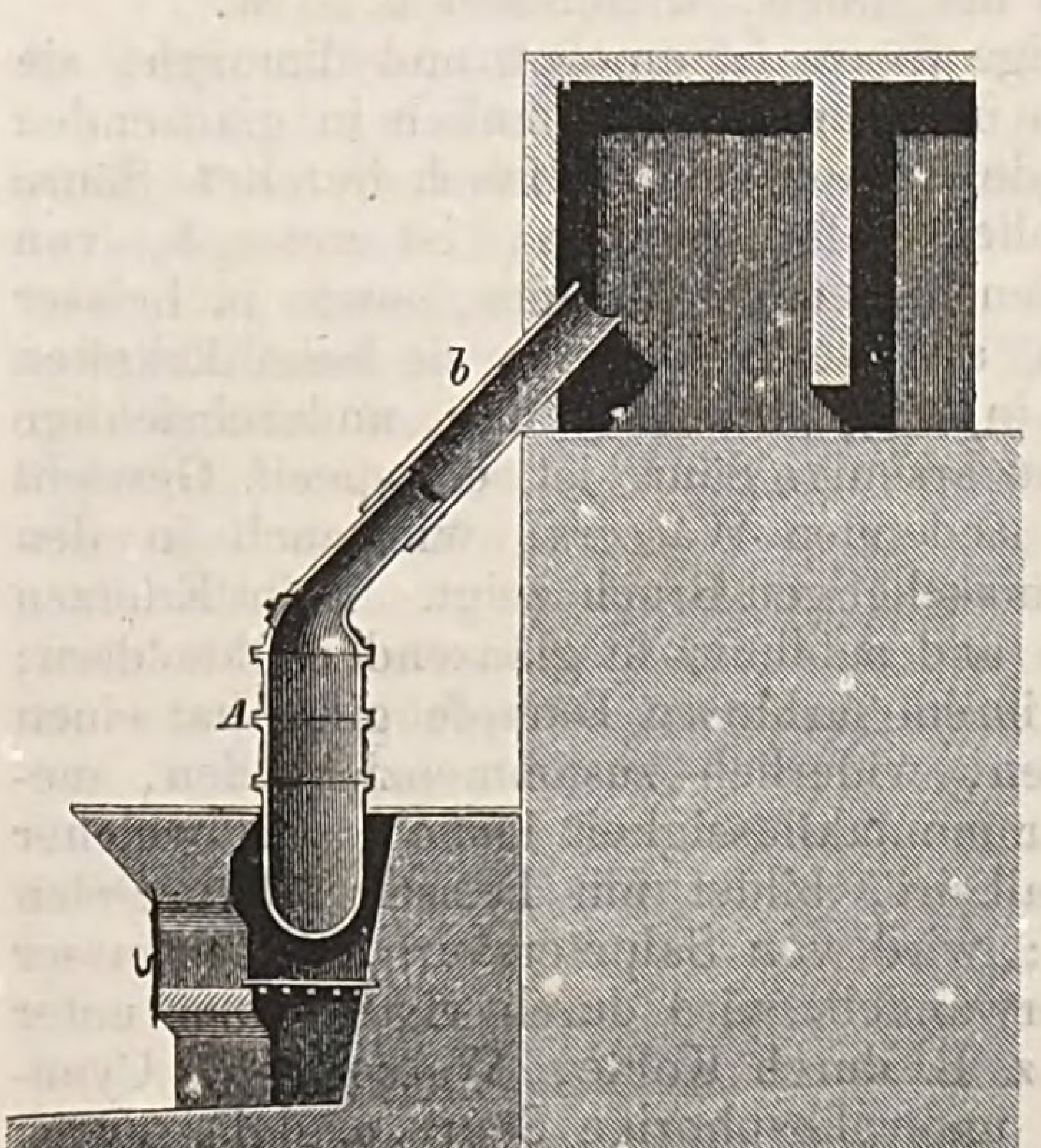
dem Königs- und Chlorwasser erwähnten und beispielsweise noch von der Chromsäure, Mangansäure und Uebermangansäure erwähnen. Mit kohlensauren Alkalien, wie auch mit ätzenden alkalischen Erden geglüht, entstehen arsensaure Salze unter Freiwerden von Arsen ($5AsO_3 = 3AsO_5 + 2As$).

189. Die arsenige Säure ist eines der heftigsten ätzenden Gifte. In sehr grossen Gaben wirkt sie nicht als Aetzmittel, sondern bringt durch eigenthümliche Wirkung aufs Nervensystem den Tod hervor; in kleinen Gaben macht sich ihre ätzende Wirkung geltend, und in sehr kleinen lange Zeit fortgebraucht tritt Arsenikcachexie ein, und in deren Folge der Tod. Indess sind Beispiele bekannt, dass manche Menschen sie ohne Schaden (natürlich in sehr geringen, nur allmälig grössern Quantitäten) zu sich nehmen, und dass sie Pferden in besagter Dose meist ebenfalls ohne Schaden beigebracht werden könne. Diese Säure ist in einen gut geschlossenen Schranke, gesondert von andern Präparaten, aufzubewahren und sehr vorsichtig zu pulvern, wobei am besten das Gesicht mit einer Maske zu bedecken und vor dem Munde ein feuchter Schwamm anzubringen ist; denn würde der Staub eingeathmet werden, er würde die heftigsten Zufälle, ja den Tod herbeiführen.

Das beste — auch von der Pharm. austr. vorgeschriebene — Gegengift ist das Ferrum oxydatum hydricum in aqua, das, nachdem durch ein Brechmittel der grösste Theil des Giftes entfernt ist, in kurzen Zwischenräumen gegeben wird. Es besteht aus im Wasser vertheilten Eisenoxydhydrat und wirkt auf die Weise als Gegengift, dass sich die arsenige Säure mit dem Eisenoxyde zu unlöslichem, unwirksamem arsenigsaurem Eisenoxyd verbindet.

Die Salze der arsenigen Säure sind theils im Wasser löslich, theils unlöslich, sind sehr giftig und enthalten im neutralen Zustande auf 1 Aeq. Base 1 Aeq. Säure, demnach verhält sich darin der Sauerstoff der Base zu dem der Säure wie 1:3. Einige von ihnen werden als Malerfarbe benutzt, wesshalb sie dann auch öfter Anlass zu Vergiftungen geben. Sie werden sämmtlich beim Glühen zersetzt.

Fig. 13.




Darstellung. Beim Rösten arsenhaltiger Erze wird die arsenige Säure als Nebenprodukt erhalten und in den sogenannten Giftfängen verdichtet. Sie führt dann den Namen Arsenikmehl oder Giftmehl und ist unrein. Behufs ihrer Reinigung wird sie einer Sublimation unterworfen in Apparaten, wie einen solchen Fig. 13 zeigt. In dem eisernen mit Aufsätzen versehenen Kessel A, der mittelst der eisernen Röhre b mit einem Systeme von Kammern in Verbindung steht, wird die rohe arsenige Säure erhitzt. Sie sublimirt in den Kammern, kommt aber durch die grosse Hitze ins Schmelzen und verwandelt sich so in glasartige arsenige Säure, was wenigstens in den ersten Kammern geschieht, während man in den letzten nach beendigter Operation pulverförmige

Säure findet. Chemisch rein erhält man die Säure durch Oxydation chemisch reinen metallischen Arsens und Umkrystallisiren des entstandenen weissen Arseniks aus Salzsäure oder Ammoniakflüssigkeit.

Anwendung. In der Chemie, Pharmacie und Technik. In letzterer als Malerfarbe in Verbindung mit Metalloxyden, zur Glasfabrication u. dgl. In der Medicin äusserst selten für sich, innerlich fast gar nicht, äusserlich meist als Aetzmittel und zwar in Form des Pulvis Cosmi oder Pulvis arsenicalis Hellmundi, welches nach der Pharm. austr. aus 10 Gran arseniger Säure, 4 Gran Knochenerde, 4 Gran Drachenblut und einer halben Drachme Zinnober bereitet wird.

---

Der gepulverte weisse Arsenik ist häufig mit Schwefelspath, Gyps und Kreide verunreinigt, welche Körper beim Erhitzen, wodurch sich bekanntlich arsenige Säure verflüchtigt, zurückbleiben. Ist er schwefelarsenhaltig, so wird beim Kochen mit Salpetersäure der Schwefel in Schwefelsäure verwandelt, die nach Entfernung des Arsens mittelst Schwefelwasserstoff durch lösliche Barytsalze zu entdecken ist. 190.

Reagentien auf arsenige Säure. Die Lösung der freien arsenigen Säure wird durch Kalkwasser weiss (arsenigsaurer Kalk), durch Schwefelwasserstoff gelb (Schwefelarsen), durch Schwefelammonium nicht, durch Zusatz einer Säure zum Gemenge aber alsogleich gelb (Schwefelarsen), welche gelben Niederschläge in Schwefelammonium löslich sind, durch salpetersaures Silberoxyd-Ammon gelb (arsenigsaures Silberoxyd) und durch schwefelsaures Kupferoxyd-Ammon gelbgrün (arsenigsaures Kupferoxyd) gefällt. Aus der Lösung schlagen Kupfer, wie auch Zink das regulinische Arsen nieder; beim Kochen der Lösung mit Aetzkali und Kupfervitriollösung wird das Kupferoxyd reducirt, es fällt rothes Kupferoxydul heraus und die arsenige Säure geht in Arsensäure über. Feste arsenige Säure lässt sich an ihren angegebenen Eigenschaften, wie hauptsächlich daran erkennen, dass sie auf Kohle vor dem Löthrohre erhitzt reducirt wird und den charakteristischen Knoblauchgeruch des metallischen Arsens gibt, wie auch beim Erhitzen mit essigsaurem Kali einen eigenthümlichen, höchst durchdringenden, unangenehmen Geruch verbreitet, der von einer hierbei entstandenen organischen Arsenverbindung, dem Kakodyloxyde, herrührt (Kakodylprobe).

Ueber die Ausmittlung des Arsens bei Vergiftungen siehe: Ermittlung des Arsens in gerichtlichen Fällen.

---

## Arsensäure.

Syn. Acidum arsenicum, Arseniksäure. 191.

Geschichte. 1775 von Scheele entdeckt.

Vorkommen. Im Mineralreiche als Pharmakolith (arsensaurer Kalk), Kobaltblüthe (arsensaures Kobaltoxydul), und an viele andere Basen gebunden.

Eigenschaften. Im wasserfreien Zustande ein farbloses, bisweilen auch milchweisses Glas, geruchlos, von widerlich süsslich metallischem Geschmacke, zieht aus der Luft Feuchtigkeit an und zerfliesst, wobei sich noch leichter zerfliessliche Krystalle des Hydrates: $3HO \cdot AsO_5$ bilden, die sehr leicht in Wasser und Weingeist löslich sind.

Die Säure schmilzt in der Glühhitze ohne Zersetzung zu erleiden, wird aber in starker Weissglühhitze in arsenige Säure unter Abscheidung von

Sauerstoff verwandelt. Sie löst Eisen und Zink unter Entwicklung von Wasserstoff auf, dem der so giftige Arsenwasserstoff beigemengt ist. Sie wirkt als ätzendes Gift, jedoch nicht so heftig als die arsenige Säure, wird von Kohle zu Arsen, von schwefliger Säure zu arseniger Säure reducirt ($AsO_5 + 2SO_2 = AsO_3 + 2SO_3$). Die Arsensäure ist eine dreibasische Säure, sie bildet mit Basen Salze, die den phosphorsauren isomorph sind; die basischen sind nach der allgemeinen Formel: $3RO \cdot AsO_5$, die neutralen nach: $2RO \cdot HO \cdot AsO_5$ und die sauern nach: $RO \cdot HO \cdot AsO_5$ zusammengesetzt. Die Salze sind meist un- oder schwerlöslich, die der Alkalien jedoch löslich.

Im Wasser gelöste Arsensäure wird durch Schwefelwasserstoff gelb ($AsS_5$), aber nicht sogleich, sondern erst beim Erwärmen oder längerem Stehen der mit HS gesättigten Flüssigkeit, durch Kalkwasser weiss ($3CaO \cdot AsO_5$), durch salpetersaures Silberoxyd-Ammon chocoladefarbig ($3AgO \cdot AsO_5$), durch schwefelsaures Kupferoxyd-Ammon blaugrün ($3CuO \cdot AsO_5$) gefällt.

Darstellung. Man erhält die Arsensäure durch Behandlung von gepulverter arseniger Säure mit Königswasser in der Hitze, was am besten in einer Retorte unter einem gut ziehenden Rauchfange vorgenommen wird. Die erhaltene Flüssigkeit wird am besten im Platintiegel vom Wasser befreit und dann geschmolzen. Sie ist in gut geschlossenen Gefässen aufzubewahren.

Anwendung erlitt diese Säure bislang noch nicht in der Medicin und Pharmacie.

---

192. Arsen und Wasserstoff verbinden sich nur in einem Verhältnisse, nämlich zu

## Arsenwasserstoff: $H_3As$.

Syn. Arsenwasserstoffgas.

Geschichte. Von Scheele entdeckt.

Kommt in der Natur nicht vor.

Eigenschaften. Farbloses, sehr unangenehm riechendes, äusserst giftiges Gas, von dem schon einige Gasblasen eingeathmet hinreichen, den Tod herbeizuführen, von 2,6 specif. Gewichte, kann durch Kälte und Druck in eine farblose, flüchtige Flüssigkeit verwandelt werden, wird von Wasser in ganz geringer Menge absorbirt, ist brennbar und verbrennt an der Luft mit blassblauer Flamme zu arseniger Säure und Wasser ($H_3As + O_6 = 3HO + AsO_3$), wird hingegen die Flamme abgekühlt, z. B. durch einen hineingehaltenen Porzellanscherben, so verbrennt bloss Wasserstoff und Arsen scheidet sich als Metallspiegel ab (Marsh's Probe). Leitet man das Gas durch eine erhitzte Röhre, so wird es in seine Bestandtheile zerlegt und Arsen bildet im kältern Theile der Röhre einen Spiegel. Das Gas wird durch viele oxydirende Substanzen, z. B. Salpetersäure, Chlor, oxydirt, durch die Lösungen der schweren Metalle — mit Ausnahme der Quecksilber-, Silber- und Goldsalze — unter Abscheidung von Arsen, durch die Lösungen der Quecksilber-, Silber- und Goldsalze unter Abscheidung des edlen Metalles zerlegt; es fällt Aetzsublimatlösung weiss.

Darstellung. Durch Auflösen einer aus Zink und Arsen bestehenden Legirung in Salzsäure, Waschen des Gases und Auffangen über Wasser. $Zn_3As + 3HCl = 3ZnCl + H_3As$. Auch durch Auflösen von Zink in Schwefel- oder Salzsäure und Hinzufügen einer Lösung von arseniger oder Arsensäure, in welchem Falle es aber mit Wasserstoffgas gemengt ist.

---

## Ermittlung des Arsens in gerichtlichen Fällen.

Wird die arsenige Säure in fester Form, z. B. als gröbliches Pulver, 193.
in kleinen Stüchchen u. dgl. im Mageninhalte oder an den Magenwänden angetroffen, so sammelt man selbe, gibt sie in ein mit destillirtem Wasser angefülltes Becherglas, wo sich dann die ganze arsenige Säure zu Boden setzt. Zum Beweise, dass diess wirklich arsenige Säure sei, wird ein solches weisses Körnchen auf der Kohle vor dem Löthrohre erhitzt, es entsteht der charakteristische knoblauchartige Geruch; ein anderes erhitzt man in dem engen Theile einer Fig. 14 dargestellten Röhre, es sublimirt arsenige Säure in Gestalt eines weissen Pulvers an den kältern Theilen der Röhre, welches Pulver sich bei der mikroskopischen Untersuchung als aus Oktaëdern bestehend zeigt; ein drittes wird in den engen Theil einer Fig. 15 abgebildeten Glasröhre gegeben und davor ein kleiner Splitter frisch ausgeglühter weicher Holzkohle geschoben, zuerst die Kohle durch Erhitzen mit der Spirituslampe zum Glühen gebracht, alsdann das Körnchen erhitzt. Wenn die Dämpfe der arsenigen Säure über glühende Kohle streichen, so werden sie reducirt und es lagert sich regulinisches Arsen in Gestalt eines glänzenden, dunkelbraunschwarzen Metallspiegels an den kältern Theilen der Röhre ab, wie dies aus der Abbildung deutlich zu ersehen ist.

Fig. 14.

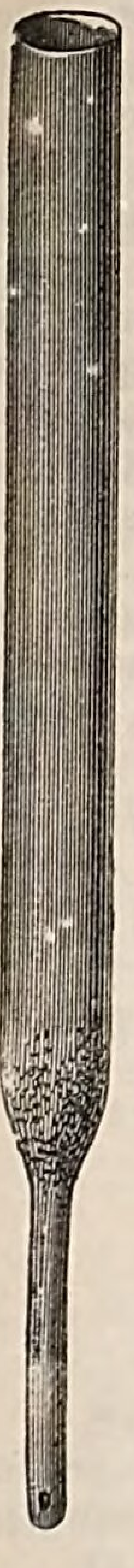
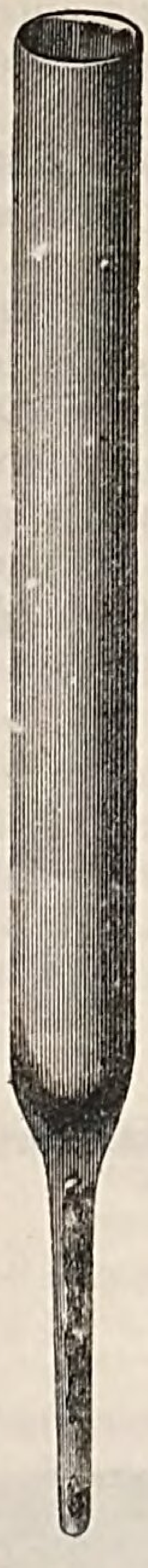


Fig. 15.



Ist Arsenik nicht in fester Form im Magen zu finden, so ist er entweder in den Magen- und Darmflüssigheiten aufgelöst oder schon durch den Kreislauf in die verschiedenen Organe gebracht worden, von denen am häufigsten er in der Leber und den Nieren gefunden wird. Soll nun die Gegenwart des Giftes in einem oder dem andern Organe bestätiget werden, so geschieht diess bestens nach folgendem Verfahren:

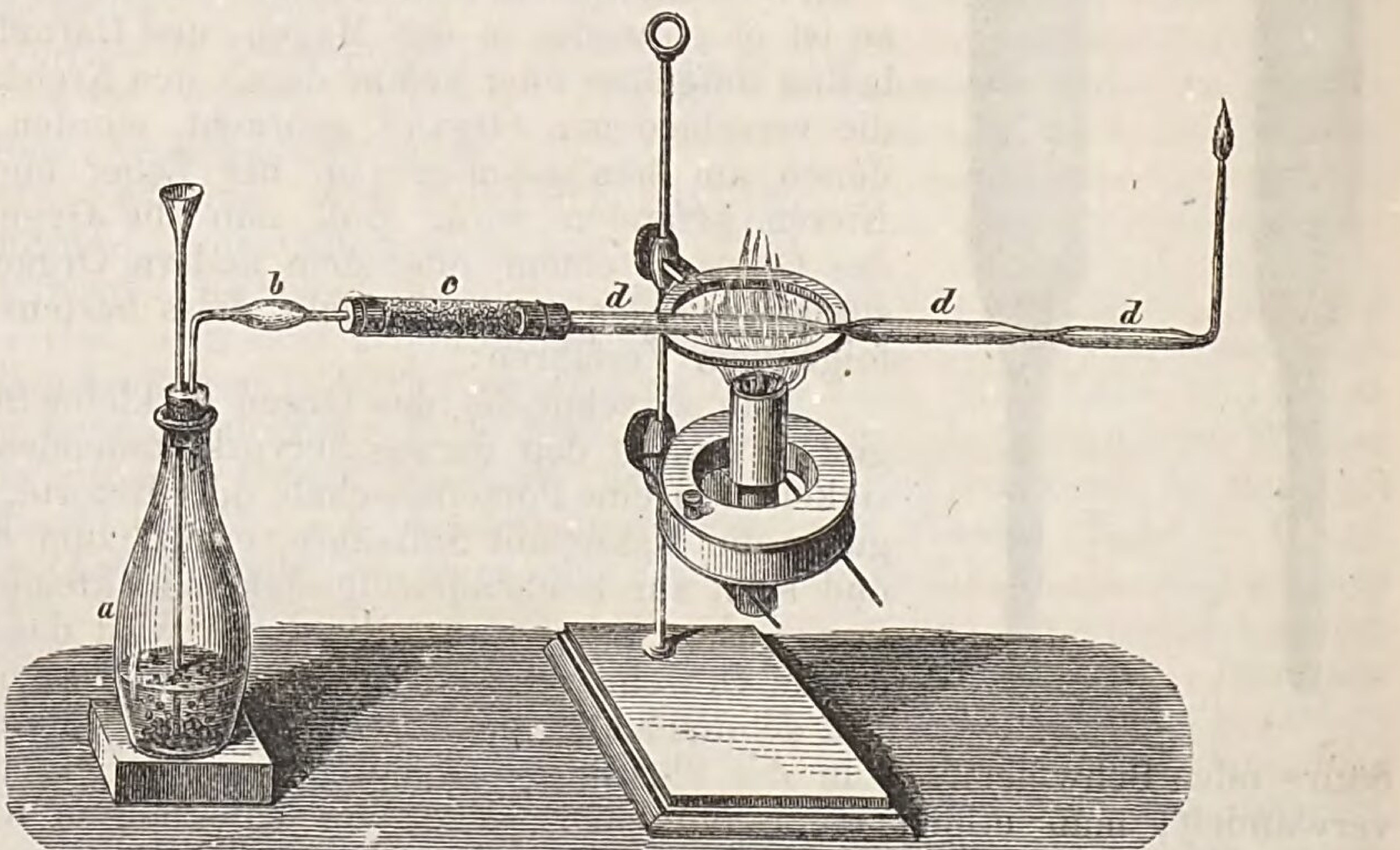
Man zerschneidet das Organ in kleine Stücke, gibt es sammt den daraus hervorkommenden Flüssigkeiten in eine Porzellanschale oder Retorte, übergiesst die Masse mit Salzsäure, erhitzt zum Sieden und setzt zur kochenden Flüssigkeit in kleinen Portionen chlorsaures Kali. Hierdurch wird das organische Gewebe zerstört, es werden die Körper oxydirt, demnach auch der Arsenik, möge er als arsenige Säure oder Schwefelarsen in der Flüssigkeit enthalten sein, in Arsensäure verwandelt; man erhitzt unter öfterem Zusatze von chlorsaurem Kali so lange, bis die Flüssigkeit so ziemlich klar erscheint und hellgelb geworden ist, man filtrirt nun durch ganz reines schwedisches Filtrirpapier und leitet durch das Filtrat so lange gewaschenes Schwefelwasserstoffgas, als noch davon etwas aufgenommen wird. Die mit Hydrothiongas gesättigte Flüssigkeit wird in einem gut bedeckten Gefässe einige Stunden stehen gelassen, alsdann erwärmt, wodurch sich ein gelber Niederschlag von $AsS_5$, gemengt mit organischen Substanzen und etwa vorhandenen andern Schwefelmetallen, in dem Maasse abscheidet, als die Flüssigkeit concentrirter wird. Dieser Niederschlag wird nun mit verdünnter Ammoniak-

flüssigkeit vorsichtig und unter Vermeidung jedes Verlustes behandelt, es lösen sich die organischen Substanzen uud das Schwefelarsen, die etwa vorhandenen andern Schwefelmetalle bleiben meist ungelöst zurück. Die Flüssigkeit wird nun im Wasserbade abgedampft, mit rauchender Salpetersäure versetzt, wodurch die organischen Substanzen zerstört werden, alsdann Natronlauge hinzugegeben, eingedampft und zum Schlusse mit zugegebenem kohlensaurem und salpetersaurem Natron eingetrocknet. Nun wird die Masse in einen Porzellantiegel gebracht und geglüht, es entsteht arsensaures Natron, neben salpetrigsaurem schwefelsaurem und salpetersaurem Natron. Der Rückstand im Tiegel wird mit destillirten Wasser behandelt, die Flüssigkeit filtrirt, mit Schwefelsäure versetzt und eingedampft, was zum Zwecke hat das salpetersaure und salpetrigsaure Natron unter Ausscheidung ihrer Säure zu zersetzen, und so lange vorgenommen wird, bis sich Dämpfe von Schwefelsäure zu entwickeln beginnen. Die so erhaltene farblose Flüssigkeit, die neben schwefelsaurem Natron und freier Schwefelsäure Arsensäure enthält, ist nun zur Prüfung im Marsh'schen Apparate geeignet, wovon bald die Rede sein wird.

Ein anderes ebenfalls ganz sicheres Verfahren der Nachweisung der arsenigen Säure besteht darin, dass man die zu prüfenden Körper mit Kochsalz und Schwefelsäure destillirt; dann findet sich im Destillate Chlorarsen mit überschüssiger Salzsäure, welches durch Schwefelwasserstoff und Erwärmen der mit letzterem gesättigten Flüssigkeit als Schwefelarsen präcipitirt wird, welches weiter wie oben angegeben zu behandeln ist.

194. Der Schlussstein bei der Prüfung auf Arsen ist die Anwendung des Apparates von Marsh, der in Fig. 16 abgebildet ist. In der Gasentbin-

Fig. 16.




dungsflasche a wird chemisch reines Zink mit chemisch reiner verdünnter Schwefeleäure übergossen und die auf Arsen zu prüfende Flüssigkeit hinzugegeben; es entwickelt sich Wasserstoffgas, dieses wirkt im Augenblicke seines Freiwerdens auf die Arsenverbindung ein, es entsteht Arsenwasserstoff, der mit überschüssigem Wasserstoff gemengt, durch die Röhre b in die Chlorcalciumstücke enthaltende Trockenröhre c und von da in die Reductionsröhre d geht. An einer weitern Stelle der Röhre d lässt man wäh-

rend der Gasentwicklung die Flamme einer Berzeliuslampe wirken, durch welches Erhitzen der Arsenwasserstoff zersetzt wird und metallisches Arsen sich an den kältern Theilen der Röhre absetzt. Hat sich in der Röhre ein Metallspiegel gebildet, dann hört man mit dem Erhitzen auf, zündet das aus der feinen Spitze der Röhre d strömende Gas an und hält in die Flamme einen Porzellanscherben auf den sich metallisches Arsen als Metallspiegel — aus früher angegebenen Gründen — niederschlägt; man lässt mehrere solcher Metallspiegel auf Porzellan entstehen, die zur Prüfung auf Arsen dienen. Antimonverbindungen geben auf die nämliche Weise behandelt ebenfalls Metallspiegel, demnach es von grosser Wichtigkeit ist beiderlei Spiegel von einander zu unterscheiden. Ist auf dem Porzellane Arsen, so zeigt sich beim Erhitzen Knoblauchgeruch, was bei Antimon nicht der Fall ist. Chlornatronflüssigkeit löst Arsenflecken auf, Antimonflecken nicht. Arsenflecken sind glänzend schwarzbraun, Antimonflecken glänzen nicht und sind sammtschwarz. Arsen-, wie Antimonflecken werden durch Schwefelammonium in Schwefelmetalle, und zwar ersteres in gelbes Schwefelarsen, letzteres in orangerothes Schwefelantimon verwandelt; das Schwefelarsen löst sich in einem hinzugesetzten Salzsäuretropfen nicht, während sich das Schwefelantimon darin sehr leicht löst.

Arsenwasserstoff bringt in der Lösung des salpetersauren Silberoxydes einen Niederschlag von metallischem Silber hervor, während in der Flüssigkeit arsenigsaures Silberoxyd in freier Salpetersäure gelöst bleibt ($H_3As + 7\,(AgO\,.\,NO_5) = AgO\,.\,AsO_3 + 3\,HO + 6\,Ag + 7\,NO_5$); setzt man zu der Flüssigkeit Aetzammoniak so fällt ein gelbes Pulver (arsenigsaures Silberoxyd) nieder. Antimonwasserstoff fällt aus salpetersaurer Silberoxyd-Lösung eine Verbindung von Antimon mit Silber, in der Flüssigkeit ist kein Antimon gelöst.

Wir hätten somit einen sehr kurzen Grundriss der Ausmittlung des Arsens zu geben versucht und verweisen Solche, die sich ausführlicher belehren wollen auf das ausgezeichnete Werkchen: Otto, Dr. Fr. Jul., Anleitung zur Ausmittelung der Gifte. 2. vermehrte Aufl. Braunschweig. (Vieweg.) 1856.

---

Arsen und Schwefel verbinden sich zu: 195.

| | |
|---|---|
| Arsenbisulphid . . . . . | $AsS_2$ |
| Arsentersulphid . . . . . | $AsS_3$ |
| und Arsenpentasulphid . . . . | $AsS_5$. |

## Arsenbisulphid.

Syn. Sulphuretum arsenici rubrum, Risigallum, Realgar, Sandarach, Rubinschwefel, hemiprismatischer Schwefel, rother Arsenik, Rauschroth, unterarseniges Sulphur, hyposulpharsenige Säure.

Geschichte. War schon dem Hippokrates bekannt, der es unter dem Namen Σανδαϱάκη äusserlich anwandte.

Vorkommen. Findet sich in der Natur entweder in schiefen rhombischen Prismen oder in derben Massen.

Eigenschaften. Im reinen Zustande bildet dieser Körper eine rubinrothe, glasige, glänzende Masse muschligen Bruches, von 3,5 specifischem Gewichte, ohne Geruch und Geschmack, giftig, in der Hitze schmelzend, beim Erkalten krystallinisch erstarrend, sublimirbar. An der Luft erhitzt verbrennt das Arsenbisulphid zu schwefliger und arseniger Säure, mit Salpetersäure behandelt geht es in Schwefelsäure und Arsensäure über, gibt an Kalilauge Schwefel ab und wird dadurch in ein braunes Pulver ($As_6S$) verwandelt; es verhält sich als Sulphosäure.

Darstellung. Rein erhält man es durch Zusammenschmelzen von 1 Aeq. Arsen mit 2 Aeq. Schwefel; im Grossen, aber unrein, durch Destillation von Schwefelkies mit Arsenkies, in welchem Falle Arsen und Schwefel frei werden und sich gleich mit einander verbinden.

Anwendung erleidet es zur Darstellung des indianischen Weissfeuers, welches aber niemals in geschlossenen Räumen, z. B. Zimmern, abgebrannt werden darf, da sich die äusserst giftigen Dämpfe der arsenigen Säure dabei entwickeln.

## Arsentersulphid.

196. Syn. Sulphuretum arsenici flavum, Auripigment, sulpharsenige Säure, Operment, prismatoidischer Schwefel, gelber Arsenik, Rauschgelb.

Geschichte. Wird ebenfalls schon von Hippokrates unter dem Namen Ἀρρενικὸν als Heilmittel gebraucht.

Vorkommen. Natürlich in gelben, biegsamen, glänzenden Blättchen vorkommend, deren Grundform die gerade rhombische Säule ist, meist eingewachsen in Thonlagern, selten auf Erzgängen.

Eigenschaften. Geruch- und geschmackloses, giftiges, auf nassem Wege erhalten, citronengelbes Pulver, selten sich in rhombischen Säulen präsentirend, in der Hitze zu einer rubinrothen Flüssigkeit schmelzend, die beim Erkalten zu einem ebenso gefärbten, durchscheinenden Glase schmilzt. Das Operment wird durch concentrirte Salpetersäure in Schwefelsäure und Arsensäure verwandelt, löst sich in Kali-, Natron- und Ammoniakflüssigkeit auf, damit arsenigsaures Alkali und Schwefelarsen-Schwefelalkalimetall bildend, was auch durch Kochen mit kohlensauren Alkalien geschieht. — ($4\,AsS_3 + 4\,KaO = KaO.AsO_3 + 3(KaS.AsS_3)$). — Setzt man zu der Flüssigkeit eine Säure, so fällt Schwefelarsen als gelbes Pulver nieder und es entweicht Schwefelwasserstoff ($KaS.AsS_3 + HO.SO_3 = KaO.SO_3 + HS + AsS_3$); setzt man zur Flüssigkeit aber die Lösung des salpetersauren Silberoxydes, so entsteht Schwefelsilber, welches als schwarzes Pulver herausfällt und die Flüssigkeit enthält arsenige Säure ($KaS.AsS_3 + 4(AgO.NO_5) = KaO.NO_5 + AsO_3 + 3\,NO_5 + 4\,AgS$). Beim Schmelzen der arsenigen Sulphids mit Cyankalium und kohlensaurem Natron in einer Glasröhre lagert sich an den kältern Theilen der Röhre ein Arsenspiegel ab. Mit den Sulphobasen bildet das Arsenbisulphid Sulphosalze, verhält sich also als Sulphosäure.

Darstellung. Im reinen Zustande durch Fällen der Lösungen der arsenigen Säure mit Schwefelwasserstoff, im unreinen durch Sublimation eines Gemenges von Schwefel mit arseniger Säure; im letztern Falle besteht die Verunreinigung in Beigemengtsein von arseniger Säure ($AsO_3 + 3\,HS = 3\,HO + AsS_3$). — ($2\,AsO_3 + 9\,S = 2\,AsS_3 + 3\,SO_2$). —

Anwendung erleidet dieser Körper in der Technik als Malerfarbe und bei den Juden und andern Orientalen als Mittel zum Wegbeitzen der Barthaare (Rhusma). In der Heilkunde — obschon sehr selten — gegen chronische Exantheme, Diabetes, u. dgl.

## Arsenpentasulphid.

197. Syn. Arsenhypersulphid, Sulpharsensäure, Arsensulphid.

Gelbes, geruch- und geschmackloses, giftiges, durch Hitze schmelzbares, amorphes Pulver, das sich in ätzenden Alkalien unter Bildung von arsensaurem Alkali und sulpharsensaurem Schwefelalkalimetall auflöst, in kochendem Weingeist in Schwefel und $AsS_3$ zerfällt, sich als Sulphosäure verhält und mit Sulphobasen krystallisirbare Sulphosalze bildet. Es entsteht beim Einleiten von HS in eine Auflösung von $AsO_5$. Die mit HS ge-

sättigte Flüssigkeit wird erwärmt, wodurch $AsS_5$ herausfällt. ($AsO_5 + 5HS = AsS_5 + 5HO$).

---

Arsen und Chlor vereinigen sich in nur einem bisher bekannten Verhältnisse, nämlich zu

### Arsenterchlorid: $AsCl_3$.

Syn. Arsensuperchlorür, Chlorarsen.

Farblose, ölartige, äusserst giftige, an der Luft rauchende, bei 134° C. siedende Flüssigkeit, von 2,05 specifischem Gewichte, lässt sich destilliren, ist in wenig Wasser in Weingeist, Aether und Salzsäure löslich, gibt mit viel Wasser — besonders in der Wärme — arsenige Säure und Salzsäure ($AsCl_3 + 3HO = AsO_3 + 3HCl$), löst Schwefel und Phosphor auf, die aus der Lösung beim Verdampfen krystallisiren.

Wird erhalten, wenn man über Arsenstücke Chlorgas leitet, oder wenn man Quecksilberchlorid mit Arsen destillirt ($3HgCl + As = AsCl_3 + 3Hg$). Pulverförmiges Arsen verwandelt sich beim Zusammenkommen mit Chlorgas alsogleich und unter Feuererscheinung zu Chlorarsen.

---

### Arsenterjodid: $AsJ_3$.

Syn. Arsensuperjodür, Jodarsen. Ist die einzige bekannte Jodverbin- 198.
dung des Arsens.

Hat man öfter bei tuberculösen Hautleiden und beim Krebse innerlich und äusserlich in Anwendung gebracht.

Orangerothe, krystallinische Masse, oder ziegelrothe Blättchen, trocken geruchlos, scharf metallischen Geschmackes, ist sublimirbar, in Wasser und Alkohol löslich, und sehr giftig. Wird erhalten, wenn man ein inniges Gemenge von Arsen und Jod der Sublimation unterwirft, oder wenn man Arsenpulver mit Jod und Wasser kocht, die Flüssigkeit filtrirt und bis zur Trockenheit abdampft (oder auch zum Krystallisiren bringt).

---

## 14. Bor.

$Bo = 10,9$.

Syn. Borium, Boron. 199.

Geschichte. Im Jahre 1807 von H. Davy mittelst der Volta'schen Säule aus der Borsäure, im Jahre 1808 von Gay-Lussac und Thenard durch Reduction dieser Säure mittelst Kalium, aber stets im amorphen, jüngst von Wöhler und Deville im graphitförmigen, also krystallinischen, und im diamantförmigen, also krystallisirten Zustande erhalten.

Vorkommen. Frei in der Natur nirgends, wohl aber in Verbindung mit Sauerstoff als Borsäure und diese in Verbindung mit Natron als Borax, von dem der Name Bor abgeleitet wurde.

(Siehe übrigens unter Borsäure und unter Borax.)

Eigenschaften. Amorph ein dunkel grünlich-braunes, geruch- und geschmackloses, nicht glänzendes, stark abfärbendes Pulver, welches sich in reinem Wasser in sehr geringer Menge zu einer gelblichgrünen Flüssigkeit löst; aus welcher Lösung es durch Säuren und Salze präcipitirt wird, leitet die Elektricität nicht und kann durch eine sehr starke galvanische Batterie zu kleinen Kügelchen geschmolzen werden. Es wird durch Schwefelsäure, Sal-

petersäure, Königswasser, schmelzende, ätzende und kohlensaure Alkalien in Borsäure verwandelt, verbindet sich an der Luft erhitzt mit Sauerstoff unter Feuererscheinung, wobei ebenfalls Borsäure entsteht, die einen grossen Theil des Bor glasartig überzieht und so vor der weitern Oxydation schützt. Ebenso gehen auch Schwefel und Chlor mit dem Bor Verbindungen unter Feuererscheinung ein. Beim Glühen in indifferenten Gasen verliert das Bor die Eigenschaft sich im Wasser zu lösen, und geht dabei in eine zweite allotropische Modification über. Das graphitförmige Bor ist halb metallglänzend, ähnlich dem krystallinischen Eisenoxyde oder dem Graphit, aber mit einem Scheine in Blasskupferroth, bildet in einander geschobene sechsseitige Tafeln, ist undurchsichtig, in Säuren und Alkalien unlöslich und wird durch Erhitzen an der Luft nicht oxydirt. Das diamantförmige Bor bildet durchsichtige, zuweilen auch farblose Krystalle von den physikalischen Eigenschaften des Diamant, die beim Erhitzen an der Luft anlaufen, ohne verändert zu werden, in Säuren und Alkalien unlöslich sind. Ihre Grundform ist das quadratische Oktaëder.

Darstellung. Man erhält das amorphe Bor entweder durch Reduction der vollkommen wasserleeren Borsäure mit Kalium, (welche Reduction unter Feuererscheinung vor sich geht), oder durch Erhitzen von Fluorbor-Fluorkalium mit Kalium, Behandeln des Rückstandes mit Wasser, wodurch der grösste Theil Bor zurückbleibt und sich das entstandene borsaure Kali, oder im letztern Falle das Fluorkalium auflöst. – Das krystallinische Bor wird erhalten, wenn man Aluminium längere Zeit in einem Strome von Chlorborgas geschmolzen erhält, dann erkalten lässt und in Salzsäure löst, wobei graphitförmiges Bor zurückbleibt. Lässt man Aluminium auf wasserfreie Borsäure bei hoher Temperatur längere Zeit einwirken und behandelt die erkaltetn Masse mit Salzsäure, so bleibt krystallisirtes Bor zurück.

Anwendung fand dieser Körper bisher noch nicht.

---

200. Es ist nur eine Verbindung von Bor mit Sauerstoff bekannt, nämlich die

## Borsäure: $BoO_3$.

Syn. Acidum boracicum, Sal sedativum Hombergi, Boraxsäure, Boronsäure, Homberg's Sedativsalz. Alter Name: Sal volatile vitrioli narcoticum.

Geschichte. Von Becher entdeckt, im Jahre 1702 von Homberg aus dem Borax dargestellt.

Vorkommen. Im freien Zustande findet sie sich in vulkanischen Gegenden auf den liparischen Inseln, in Oberitalien, sonderlich Toskana, wo sie mit heissen Dämpfen dem Innern der Erde entströmt, namentlich bei Sasso, woher der Name Sassolin. In Verbindung mit Basen bildet sie den Borax, der als Tinkal in einigen Seen Thibet's vorkommt, den Boracit und Datolith.

Eigenschaften. Im reinen Zustande bildet die Borsäure weisse, perlmutterglänzende Schuppen, die sich fettig anfühlen, geruchlos, aber schwach sauer-bitterlichen Geschmackes sind, sich in 20 Theilen kaltem, 4 Theilen heissem Wasser und 5 Theilen Alkohol lösen, und aus $HO . BoO_3 + 2aq.$ bestehen. Diese Säure reagirt in wässeriger Lösung alkalisch, welche Reaction auf Zusatz von Salzsäure noch deutlicher hervortritt, verbindet sich mit Basen und bildet neutrale, saure uud vierfach-saure Salze. Längere Zeit auf 160° C. erhitzt, verwandelt sie sich in eine glasige Masse von der Zusammensetzung: $2BoO_3 . HO$. Beim Glühen geht sie unter Aufblähen ihres ganzen Wassers verlustig, stellt dann ein farbloses, sehr feuerbeständiges

Glas dar, das im Wasser sehr schwer löslich ist und sehr bald sein glasartiges Aussehen verliert, bei längerer Berührung mit Wasser oder beim Liegen an der Luft Feuchtigkeit anzieht und sich wieder in Borsäurehydrat verwandelt.

Die Borsäure ertheilt der Flamme des brennenden Weingeistes eine charakteristische grüne Färbung. Auf hydrochemischem Wege wird die Borsäure sehr leicht durch andere Säuren aus ihren Salzen ausgetrieben, lässt sich sogar mit Wasserdämpfen verflüchtigen, auf pyrochemischem hingegen verhält sie sich als sehr feuerbeständig und treibt die stärksten Säuren aus.

Diese Säure gehört zu solvirenden Mitteln und hat die besondere Eigenschaft die Menstruation zu befördern.

Sie findet sich oft verunreinigt mit Schwefelsäure (wird dann an der Luft merklich feucht und erzeugt in Lösung mit Chlorbaryum einen weissen Niederschlag, der sich in Salpetersäure nicht auflöst), mit Salzsäure weisser, in Salpetersäure unlöslicher Niederschlag mit salpetersaurem Silberoxyd), mit einer fettigen Substanz (Schwarzwerden beim Erhitzen), mit schwefelsaurem Natron (Reaction wie bei Schwefelsäure) und mit Kochsalz (Reaction wie bei Salzsäure).

Darstellung. Im Grossen, aber sehr verunreinigt, erhält man sie, 201.
indem man die Suffionen (Dämpfe die dem Innern der Erde entströmen und viel Borsäure enthalten) in Lagunen (Teiche) leitet, die so entstandene Borsäurelösung verdampfen lässt, was durch die Hitze der Suffionen shcon zum grossen Theile erfolgt, die concentrirtern Laugen dann über dem Feuer eindampft und die sich ausscheidende Borsäure sammelt und trocknet. Sie enthält viele Unreinigkeiten, von denen sie einiger Maassen durch Umkrystallisiren gereinigt werden kann, und dient zur Darstellung von Borax.

Für den chemischen und Arzneigebrauch muss die Boraxsäure rein sein, in welchem Zustande sie erhalten wird, wenn man zu einer filtrirten, kochenden Lösung von Borax ($NaO \cdot 2\ BoO_3$) Salzsäure setzt. Beim Erkalten fällt Borsäure heraus ($NaO \cdot 2\ BoO_3 + HCl = NaCl + HO + 2\ BoO_3$), die man durch Umkrystallisiren reinigt.

Anwendung. Als Reagens zu Löthrohrversuchen, zur Boraxdarstellung und in der Glasfabrication. In der Medicin — wiewohl jetzt sehr selten — innerlich.

---

Erwähnenswerth sind noch die Verbindungen des Bor mit Chlor und 202.
Fluor, nämlich das Borchlorid: $BoCl_3$ und das Borfluorid: $BoFl_3$.

Borchlorid. Erhält man durch Erhitzen von Bor in einem Chlorgasstrome und Auffangen des sich entwickelnden Gases über Quecksilber, von dem das überschüssige Chlor gebunden wird. Bor entzündet sich auch schon in kaltem Chlorgase und verbrennt darin zu $BoCl_3$.

Farbloses Gas, an der Luft weisse Nebel bildend, wird durch Wasser zersetzt ($BoCl_3 + 3\ HO = BoO_3 + 3\ HCl$), hat einen stechend sauern Geruch und kann durch Druck und Kälte flüssig gemacht werden.

Borfluorid. Farbloses, stechend erstickend riechendes, organische Substanzen zerstörendes Gas, welches sich durch sehr grosse Kälte und Druck zu einer farblosen Flüssigkeit comprimiren lässt, die vom Wasser zu 700 Volum aufgenommen wird, damit eine der Schwefelsäure ähnliche ätzende, giftige Flüssigkeit bildet, die organische Körper verkohlt. Durch Zusatz vielen Wassers krystallisirt Borsäure heraus, und in der Flüssigkeit ist Borfluorwasserstoffsäure: $HFl \cdot BoFl_3$, aufgelöst, die mit Metallen die nach der allgemeinen Formel $RFl \cdot BoFl_3$ zusammengesetzten Borfluormetalle liefert.

Man erhält das Fluorbor durch Destillation von wasserfreier Borsäure mit Fluorcalcium und concentrirter Schwefelsäure und Auffangen des sich entwickelnden Gases über Quecksilber. $3\ CaFl + BoO_3 + 3\ (HO \cdot SO_3) = 3\ HO + 3\ (CaO \cdot SO_3) + BoFl_3$. Das entstehende Wasser wird von der Schwefelsäure zurückgehalten.

Das Stickstoffbor: BoN und das Schwefelbor: $BoS_3$ haben kein besonderes Interesse, ersteres ist eine sehr beständige Verbindung, letzteres entsteht beim Verbrennen des Bor im Schwefeldampfe.

---

## 15. Kiesel.

$Si = 22{,}2$.

203. Syn. Silicium.

Geschichte. 1823 von Berzelius im reinen Zustande erhalten.

Vorkommen. Das Silicium kommt in der Natur nicht frei, sondern stets in Verbindung mit Sauerstoff als Kieselsäure vor, die sich in allen drei Naturreichen vorfindet und einen sehr grossen Theil der Erdrinde ausmacht.

Eigenschaften. Man kennt zwei amorphe und eine krystallinische Modification dieses Urstoffes. Der auf gewöhnlichem Wege erhaltene Kiesel ist ein braunes, stark abfärbendes, geruch- und geschmackloses Pulver, leitet die Elektricität nicht, ist unlöslich im Wasser, löslich in Flussspathsäure ($Si + 3\ HFl = 3\ H + SiFl_3$) und in concentrirter heisser Kalilauge ($Si + KaO + 3\ HO = KaO \cdot SiO_3 + 3\ H$), wird durch Salpetersäure, Schwefelsäure, Salzsäure und Königswasser nicht verändert, kann durch gewöhnliche Mittel nicht, wohl aber durch eine sehr starke galvanische Batterie geschmolzen werden, schrumpft bei hoher Temperatur zusammen, geht dabei in eine andere Modifikation über, die in Kalilauge und Flusssäure unlöslich ist. Die lösliche Modifikation hat man $\alpha$Si, die unlösliche $\beta$Si genannt.

Durch schmelzenden Salpeter, schmelzende kohlensaure und ätzende Alkalien wird aus Kiesel Kieselsäure gebildet, die auch unter Feuererscheinung entsteht, wenn man Kiesel an der Luft erhitzt. Eine dritte Modifikation dieses Elements, wir wollen sie $\gamma$Si nennen, erhielt Deville in glänzenden, metallähnlichen Platten, die Elektricität gut leiten und sich nicht in Flusssäure lösen, durch Behandlung des sogenannten Gussaluminiums (Verbindung von Aluminium mit Kiesel und Kohle, analog dem Gusseisen, daher der Name) mit concentrirter kochender Salzsäure.

Darstellung. Entweder durch Zersetzung des Fluorkieselkaliums ($3\ KaFl \cdot 2\ SiFl_3$) mit Kalium in der Hitze ($3\ KaFl \cdot 2\ SiFl_3 + 8\ Ka = 9\ KaFl + 2\ KaSi$) und Behandlung des Rückstandes mit kaltem Wasser, worin sich Fluorkalium löst und Kieselkalium sich damit unter H Entwicklung in Kali und abscheidenden Kiesel zerlegt, oder durch Erhitzen von Kalium in Chlorkieseldampf, wobei unter Feuererscheinung Chlorkalium und Kiesel entstehen, die man durch Wasser trennt. ($3\ Ka + SiCl_3 = 3\ KaCl + Si$).

Anwendung fand dieser Körper bislang noch nicht.

---

204. Die einzige bekannte Verbindung des Siliciums mit Sauerstoff ist die

### Kieselsäure: $SiO_3$.

Syn. Acidum silicicum, Kieselerde.

G e s c h i c h t e. Von B e r g m a n n zuerst als verschieden von der Kalkerde erkannt, von B e r z e l i u s ihre Zusammensetzung ermittelt.

V o r k o m m e n. Sehr weit verbreitet in allen Reichen der Natur. Im Mineralreiche als Quarz, Bergkrystall, Feuerstein, Sand, Gneis, Granit, u. dgl. in ungeheuern Massen, im Pflanzenreiche theils krystallirt, z. B. im Equisetum, theils in Verbindung; es gibt keine Pflanzenasche, die nicht $SiO_3$ enthielte. Im Thierreiche in den Knochen, Zähnen, Haaren u. s. f.

E i g e n s c h a f t e n. Weisses, amorphes, zartes, etwas rauh anzufühlendes, geruch- und geschmackloses Pulver, das im wasserfreien Zustande unlöslich in Säuren und Wasser, löslich in Flusssäure ist, als Hydrat $HO \cdot SiO_3$ oder $HO \cdot 2\,SiO_3$ jedoch sich in geringer Menge in Säuren und im Wasser löst; man hat die unlösliche Modification $\alpha SiO_3$, die lösliche $\beta SiO_3$ genannt. Die Kieselsäure ist auf nassem Wege eine sehr schwache Säure, die aus den Auflösungen ihrer Salze schon durch Kohlensäure ausgetrieben wird, auf plutonischem Wege hingegen treibt sie die stärksten Säuren aus ihren Salzen aus. Beide Modifikationen dieser Säure sind löslich in den Laugen der ätzenden und kohlensauren Alkalien, aus welchen Lösungen die Kieselsäure durch Säuren als Gallerte (K i e s e l s ä u r e g a l l e r t e) ausgeschieden wird. Kieselerde wurde bisher nur im Knallgasgebläse zum Schmelzen gebracht.

Sie lässt sich mit Basen in sehr mannigfachem Verhältnisse verbinden und bildet damit Salze, die man S i l i c a t e nennt, von denen eine Reihe bei der unmittelbaren Behandlung mit Säuren nicht zerlegt werden, die andern hingegen bei dieser Behandlung Kieselsäure fallen lassen. Um erstere in den Zustand der letztern zu bringen, muss man sie a u f s c h l i e s s e n, was durch Schmelzen mit Alkalien geschieht. Ungefärbter Bergkrystall ist fast chemisch reine Kieselsäure, er erscheint in doppelt sechsseitigen Pyramiden, die bedeutende Härte und starken Glanz besitzen, und lässt sich, glühend ins Wasser gesteckt, alsdann leicht pulverisiren.

Kieselsäuregallerte geht beim Trocknen im Vacuo in $HO \cdot SiO_3$, bei 100° C. in $HO \cdot 2\,SiO_3$, beim Glühen in $\alpha SiO_3$ über; sie enthält Kieselsäure in der löslichen Modifikation, also $\beta SiO_3$.

D a r t e l l u n g. Bei der Behandlung von Schwefelkiesel mit Wasser entsteht Kieselsäure, die im Wasser aufgelöst bleibt und eine farb-, geruch- und geschmacklose Flüssigkeit darstellt, und Schwefelwasserstoff ($SiS_3 + 3HO = SiO_3 + 3\,HS$), beim Verdampfen des Fluidums scheidet sich $SiO_3$ aus. Gewöhnlich verfährt man bei Darstellung der Kieselsäure so: Gepulverter Quarz oder Bergkrystall wird mit kohlensaurem Kali geschmolzen, die Masse in Wasser gelöst, absetzen gelassen und die klare Flüssigkeit mit Salzsäure versetzt. Es wird Kieselsäure frei, die aber aufgelöst bleibt. Man filtrirt, dampft bis zur Trockniss ab und zieht den Rückstand mit Wasser aus, das unsere fragliche Säure ungelöst zurücklässt.

A n w e n d u n g erleidet die Kieselsäure in der Heilkunde nicht, wohl aber in der Chemie, und namentlich eine sehr ausgedehnte in den Künsten und Gewerben; es wird beispielsweise an die Glasfabrikation erinnert.

---

Von den Verbindungen des Siliciums seien noch erwähnt: der C h l o r k i e s e l: $SiCl_3$ und der F l u o r k i e s e l: $SiFl_3$. 205.

C h l o r k i e s e l. Kiesel verbindet sich mit Chlor unter Feuererscheinung zu Chlorkiesel, der im reinen Zustande eine farblose, sehr bewegliche, bei 59° C. siedende, stechend sauer riechende, an der Luft rauchende Flüs-

sigkeit ist, die durch feuchte Luft, wie durch Wasser, in Kieselsäure und Salzsäure zerlegt wird.

Man erhält diesen Körper, indem man Chlorgas über ein glühendes Gemenge von Kieselsäure und Kohle leitet und die entstehende Flüssigkeit durch Digestion mit Quecksilber vom freien Chlor befreit.

Fluorkiesel. Farbloses, stechend sauer riechendes, ebenso schmeckendes, an der Luft rauchendes Gas, welches durch grossen Druck und sehr grosse Kälte in eine farblose Flüssigkeit übergeht, wird durch glühende Metalle zersetzt, von alkalischen Lösungen absorbirt, verbindet sich mit Borsäure und wird durch Wasser in sich abscheidende Kieselsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure: $3HFl \cdot 2SiFl_3$ zersetzt ($3SiFl_3 + 3HO = 3HFl \cdot 2SiFl_3 + SiO_3$), welch letztere aufgelöst bleibt.

Man erhält das Siliciumfluorid durch Erhitzen eines Gemenges von Flussspath und gepulvertem Quarze mit concentrirter Schwefelsäure und Auffangen des sich entwickelnden Gases über Quecksilber.

$$(3CaFl + SiO_3 + 3(HO \cdot SO_3) = 3(CaO \cdot SO_3) + 3HO + SiFl_3).$$

---

## Kieselfluorwasserstoffsäure: $3HFl \cdot 2SiFl_3$.

206. Syn. Kieselflusssäure.

Die wässerige Kieselflusssäure ist eine farblose, stark saure Flüssigkeit, die bei gewöhnlicher Temperatur auf Glas nicht wirkt, beim Erhitzen in ihre nähern Bestandtheile, nämlich Fluorwasserstoffsäure und Fluorkiesel zerfällt, mit Metalloxyden neben Wasser, die nach der allgemeinen Formel $3RFl \cdot 2SiFl_3$ zusammengesetzten Kieselfluormetalle gibt, die meist krystallisirbar und im Wasser löslich sind.

Diese Säure wird zumeist als Reagens und Trennungsmittel in der chemischen Analyse verwendet, und dargestellt, wenn man Siliciumfluoridgas in Wasser leitet, wobei die Säure unter Ausscheidung von Kieselsäure entsteht.

Bei dieser Darstellung ist zu berücksichtigen, dass wenn man die Gasleitungsröhre direkt ins Wasser leitet, sie durch die sich ausscheidende Kieselsäure verstopft wird, demnach man bestens in das zur Aufnahme dienende cylindrische Gefäss eine Schichte Quecksilber und darüber erst destillirtes Wasser bringt, und die Röhre in das Quecksilber tauchen lässt.

---

# Metalle.

207. Jene Reihe anorganischer Radicale, deren Glieder die Wärme und Elektrizität gut leiten, einen eigenthümlichen Glanz, den sogenannten Metallglanz, besitzen, im Wasser unlöslich sind, deren Sauerstoffverbindungen meist basischer Natur, mithin elektropositiv, diese Körper nennt man Metalle.

Wie in der Natur überall, so auch hier, lässt sich keine scharfe Gränze zwischen den Nichtmetallen und Metallen ziehen, jede Gränze ist immerhin etwas ganz Willkürliches. Das Leitungsvermögen für Wärme und Elektrizität, das man immer als Hauptunterscheidungsmerkmal beider Klassen von Körpern ansah, ist und kann nicht maassgebend sein, da wir be-

reits Nichtmetalle in Zuständen kennen lernten, wo sie Wärme und Elektricität gut leiten; der Metallglanz kann niemals zur Unterscheidung der beiden Körperreihen dienen, denn er kommt einigen Nichtmetallen im ausgezeichneten Grade, einigen Metallen in gewissen Zuständen gar nicht zu. Was die Unlöslichkeit im Wasser betrifft, so lernten wir einige Nichtmetalle kennen, denen auch diese Eigenschaft zukommt; übrigens hat dieses Moment den allergeringsten Werth.

Obgleich es sehr viele basische Sauerstoffverbindungzn der Metalle gibt, so existiren doch auch saure, die sich den sauern Verbindungen der Nichtmetalle anschliessen, auf diese Weise die beiden Körperreihen verbinden und so dem systematischen Menschengeiste die Abgränzung verwehren. Es ist das Verhalten der Sauerstoffverbindungen der Metalle noch im Verhältniss zu andern Unterscheidungspunkten das maassgebendste und aus der Benutzung desselben resultirt zumeist unsere Eintheilung.

Während uns heute 47 Metalle mit Gewissheit bekannt sind, hatten 208.
die Alten nur von sieben derselben Kenntniss, nämlich vom Golde (Sol), Silber (Luna), Quecksiber (Mercurius), Kupfer (Venus), Zinn (Jupiter), Blei (Saturnus) und Eisen (Mars); erst im 15. Jahrhunderte wurde Antimon, im 16. Zink und Wismuth, im 18. Kobalt, Nickel, Platin, Mangan, Wolfram, Molybdän, Uran, Titan, Tantal und Chrom und in den ersten Jahren des 19. Cerium, Rhodium, Osmium, Iridium und Palladium als eigene Metalle beschrieben. Im Jahre 1807 wurden von Davy die Metalle der Alkalien, alkalischen Erden und Erden, zwischen 1817 und 1830 Lithium, Cadmium und Thorium, seit 1830 die übrigen entdeckt.

Das Vorkommen der Metalle in der Natur ist ein sehr verschiedenes, denn einige finden sich gediegen, so Kupfer, Wismuth, Quecksilber, Silber, Gold, Platin und dessen Begleiter, viele vererzt, d. h. mit andern Körpern zu unlöslichen Verbindungen vereinigt, so Mangan, Eisen, Nickel, Kobalt, Zink, Chrom, Uran, Cadmium, Zinn, Blei, Antimon, u. A. m., die Metalle der Alkalien, alkalischen Erden und Erden immer als Salze; übrigens wird vom Vorkommen bei jedem einzelnen Metalle die Rede sein.

---

## Physikalische Eigenschaften.

Bei glatter Oberfläche besitzen alle Metalle einen eigenthümlichen, 209.
starken Glanz, den man Metallglanz nennt; er kommt auch einigen Nichtmetallen und Metallverbindungen, nicht aber den Metallen im pulverigen Zustande oder bei rauher Oberfläche zu, entsteht indess gleich, wenn das Pulver oder die rauhe Fläche mit dem Polirstahle behandelt werden.

Die Farbe der Metalle ist weiss, grau, gelb und roth. Die meisten haben eine zwischen Grau und Weiss liegende Farbe, Kupfer ist roth, Calcium und Gold sind gelb. Im pulverförmigen Zustande sind die meisten dunkel, manche sogar schwarz.

In Massen sind alle Metalle undurchsichtig, lassen jedoch in sehr feinen Blättchen das Licht durchscheinen, so z. B. Gold grün. Sämmtliche Metalle sind krystallisirbar, einige krystallisiren leichter, andere schwerer, meist lassen sie sich durch Schmelzen, oft auch durch galvanische Zersetzung ihrer Verbindungen krystallisirt erhalten. Der Würfel, das reguläre Oktaëder und das Rhomboëder sind die Grundformen der Krystalle der Metalle.

Alle Metalle sind gute Leiter der Wärme und Elektrizität.

Die Wärmecapacität der Metalle ist eine verschiedene, und es ist bemerkenswerth, dass je kleiner das Atomgewicht, desto grösser die Wärmecapacität, und umgekehrt.

Das specifische Gewicht der Metalle schwankt zwischen 0,86 und 21,4, es wird durch Hämmern, Walzen u. dgl. erhöht.

Gewisse Metalle sind hämmerbar, d. h. lassen sich zu Blechen aushämmern oder auswalzen, was jedoch sehr von der Temperatur abhängt, da letztere die Metalle oft weicher und zäher macht; andere sind so spröde, dass sie sich pulvern lassen, noch andere sind streck- oder ziehbar, d. h. können zu Drähten ausgezogen werden; gewisse Metalle sind dehn- und streckbar.

Schweissbar nennt man ein Metall, wenn sich zwei Stücke desselben in der Hitze durch Hämmern zu einem Stücke vereinigen lassen. Durch Hitze werden nämlich gewisse Metalle erweicht und bilden dann durch Hämmern ein gleichartiges Ganze.

Von Wichtigkeit ist die Schweissbarkeit des Schmiedeeisens und die des Platins.

Mit Ausnahme des Quecksilbers, dessen Schmelzpunkt —40° C. ist, sind alle Metalle bei gewöhnlicher Temperatur fest. Ihr Schmelzpunkt ist ein sehr verschiedener, während Kalium bei 55° C., Natrium bei 90°, Zink bei 412° schmilzt, schmilzt erst Gold bei 1200°, Platin im Ofenfeuer gar nicht, sondern erst vor dem Knallgasgebläse. Einige Metalle lassen sich sublimiren, andere sind destillirbar.

---

## Chemische Eigenschaften.

210. Sämmtliche Metalle sind geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser, Weingeist und Aether, in keiner Säure ohne Veränderung zu erleiden löslich. Einige lösen sich in Schwefelsäure unter Wasserstoffentwicklung, einige unter Entwicklung von schwefliger Säure, und bilden schwefelsaure Salze; Salzsäure löst viele Metalle unter Wasserstoffentwicklung, wobei Chlormetalle entstehen, was auch bei Einwirkung von Königswasser Statt hat, wobei aber nur zu bemerken, dass da höhere Chlorverbindungen resultiren; denn behandelt man zum Beispiele Eisen mit Salzsäure, so entsteht Eisenchlorür: $FeCl$, durch Einwirkung von Königswasser auf Eisen aber Eisenchlorid: $Fe_2Cl_3$. Salpetersäure wird von den meisten Metallen zersetzt; hierbei entstehen entweder unlösliche Metalloxyde oder, was meist der Fall ist, salpetersaure Salze. Gewisse Metalle haben auf concentrirte Salpetersäure keine Einwirkung, setzt man aber einige Tropfen Wasser hinzu, so findet sehr heftige Reaction Statt und das Metall wird aufgelöst. Von Flusssäure, Selensäure, Chlorsäure, Chromsäure, u. dgl. werden viele Metalle in Salze verwandelt.

In den Verbindungen der Nichtmetalle mit den Metallen verhalten sich letztere stets positiv elektrisch; in den Verbindungen mit einander, die man Legirungen, bei Gegenwart von Quecksilber Amalgame nennt, lässt sich das elektrische Verhältniss nicht, oder wenigstens nicht genau, ausmitteln, da die meisten metallischen Körper in beliebigen Verhältnissen mit einander verbunden werden können und eher Gemenge als Verbindungen darstellen. Viele Metalle werden durch den atmosphärischen Sauerstoff oxydirt, was besonders bei Gegenwart von Feuchtigkeit geschieht. Einige bleiben an trockener Luft ganz unverändert, verbinden sich nur beim Erhitzen an der Luft mit Sauerstoff, andere trotzen auch feuchtem Sauerstoffe in der Hitze.

Wie schon früher bemerkt wurde, sind die Sauerstoffverbindungen der Metalle theils basischer, theils saurer, theils indifferenter Natur. Die Mehrzahl dieser Verbindungen aber sind Basen, die man folgender Maassen unterscheidet.

Alkalien sind basische Sauerstoffverbindungen einer Klasse von Metallen, die man Alkalimetalle nennt und denen Kalium, Natrium, Ammonium und Lithium zugerechnet werden. Die Alkalien sind nach der allgemeinen Formel: RO zusammengesetzt, sind sehr leicht löslich im Wasser, wie auch im Weingeist, sind — mit Ausnahme des Ammons, welches flüchtig ist — schmelzbar, an der Luft zerfliesslich und ziehen daselbst Kohlensäure an, sie reagiren sehr stark alkalisch und zählen zu den heftigsten ätzenden Giften; sie bilden mit Wasser Hydrate, deren Zusammensetzung der allgemeinen Formel: RO · HO entspricht, mit Säuren Salze, die meist krystallisirbar und, wenn die Säure farblos, auch farblos sind. Im trockenen Zustande haben sie keinen Geruch, wohl aber einen sehr ätzenden Geschmack; ihre Auflösungen werden Laugen genannt. Sie sind die stärksten Basen.

Kaliumoxyd, Kali, Pottasche, vegetabilisches Laugensalz, KaO,
Natriumoxyd, Natron, Soda, mineralisches Laugensalz, NaO,
Ammoniumoxyd, Ammon, flüchtiges oder thierisches Laugensalz, . . . . . . . . . . . . . . AmO($=H_4NO$),
Lithiumoxyd, Lithion, . . . . . . . . . . . . LiO,

sind die Alkalien.

Alkalische Erden sind die basischen Sauerstoffverbindungen der sogenannten Erdalkalimetalle, zu denen das Baryum, Strontium, Calcium und Magnesium gerechnet werden. Sie sind ebenfalls nach RO zusammengesetzt, reagiren mit Ausnahme des Magnesiumoxydes alkalisch, sind theils leichter, theils schwerer, theils sehr schwer im Wasser löslich, bilden Hydrate, von denen einige krystallisirt erscheinen, bleiben in der Hitze beständig, ziehen an der Luft Feuchtigkeit und Kohlensäure an und verwandeln sich in basisch kohlensaure Salze. Sie verhalten sich als starke Basen und bilden mit Säuren theils lösliche, theils unlösliche, theils krystallisirbare, theils nichtkrystallisirbare Salze, von denen einige sogar zerfliesslich sind. Mit Ausnahme des Magnesiumoxydes sind sie sammt und sonders heftige ätzende Gifte, sind geruchlos, aber meist von ätzend-bitterlichem Geschmacke, das Magnesiumoxyd hingegen ist völlig geschmacklos und haftet an der Zunge.

Baryumoxyd, Baryt, Baryterde, Schwererde, . BaO,
Strontiumoxyd, Strontian, Strontianerde, . . . SrO,
Calciumoxyd, Kalk, Kalkerde . . . . . . . CaO,
Magnesiumoxyd, Magnesia, Bittererde, Talkerde, MgO,

gehören hierher. Diese Metalloxyde schmelzen nicht im Ofenfeuer, sondern nur vor dem Knallgasgebläse, zwischen den Polen einer sehr starken galvanischen Batterie und im Focus grosser Brennspiegel.

Erden sind Verbindungen der sogenannten Erdmetalle mit Sauerstoff, 211.
sind entweder nach RO oder nach $R_2O_3$ zusammengesetzt, im Wasser unlöslich, daher ohne Reaction auf Pflanzenfarben, sind oft schwach basischer Natur, bilden mit Basen theils lösliche, theils unlösliche Salze; einige verhalten sich auch als schwache Säuren, mithin elektronegativ, sind im hohen Grade feuerbeständig und können nur vor dem Knallgasgebläse geschmolzen werden. Die Erdmetalle sind: Aluminium, Beryllium, Zirconium, Thorium, Yttrium, Erbium, Terbium, Cerium, Lanthan und Didym. Zu den Erden gehören also:

Aluminiumoxyd, Thonerde, Alaunerde, . . . $Al_2O_3$,
Berylliumoxyd, Beryllerde, Süsserde, Glycinerde, $Be_2O_3$,
Zirconiumoxyd, Zirconerde, . . . . . . . . $Zr_2O_3$,
Thoriumoxyd, Thorerde, . . . . . . . . . . ThO,
Yttriumoxyd, Yttererde, . . . . . . . . . . YO,

Erbiumoxyd, Erbinerde, . . . . . . . . EO,
Terbiumoxyd, Terbinerde, . . . . . . . TbO,
Ceriumoxyd, $Ce_2O_3$, Ceroxydul, . . . CeO,
Lanthanoxyd, LaO, und Didymoxyd . . DO.

Erzmetalloxyde, schlechthin Metalloxyde — im Gegensatze zu den eben besprochenen Verbindungen — genannt, sind die Sauerstoffverbindungen der s. g. schweren Metalle. Sie sind unlöslich in Wasser und Weingeist, ohne Reaction, die meisten verhalten sich als Basen, einige als Säuren, einige als indifferente Oxyde. Sie sind theils weiss, theils verschieden gefärbt; die letztern bilden auch mit farblosen Säuren gefärbte Verbindungen. Sie sind nach verschiedenen Formeln zusammengesetzt, die später besprochen werden sollen. Die Oxyde der sogenannten edlen Metalle werden durch Hitze leicht reducirt, was bei einigen schon am Lichte geschieht.

Die Schwefelverbindungen der Metalle sind theils Sulphobasen, theils Sulphosäuren, theils indifferente Schwefelverbindungen. Die Sulphosalze sind meist krystallisirbar und werden durch Säuren unter Ausscheidung der Sulphosäure und Entweichen von Schwefelwasserstoff zersetzt.

Einige Metalle verbinden sich mit Wasserstoff, Stickstoff, Phosphor und Amid, fast alle mit Chlor, Brom und Jod, von welchen Verbindungen unter den einzelnen Metallen gehandelt werden wird. Es bleibt nur für hier zu bemerken, dass die Verbindung mancher Metalle mit den Halogenen sehr energisch und zwar unter Feuererscheinung vor sich geht.

Die meisten Sauerstoffverbindungen der Metalle werden in der Hitze durch Kohle reducirt, was bei den Erzmetalloxyden oft sehr leicht, bei den Alkalien, alkalischen Erden und Erden schwierig geschieht.

---

212. Nachdem wir nun den allgemeinsten Eigenschaften der Metalle einige Aufmerksamkeit geschenkt haben, und das Nichterwähnte spätern Capiteln zuweisen, wo selbes besser verstanden werden wird, wollen wir zunächst einen Blick auf die Gewinnung und Benutzung der Metalle werfen und dann zu deren Eintheilung übergehen.

Was die Darstellung der Metalle der drei ersten Gruppen anbelangt, so ist sie im Allgemeinen eine sehr schwierige. Sie wurden früher durch die strömende Elektrizität aus ihren Verbindungen abgeschieden, welches Verfahren jetzt selten mehr in Anwendung kommt, zumal man durch die (jetzt sehr häufige) Reduction mit Kohle gelernt hat grössere Ausbeuten zu erlangen. Manche Metalle werden durch Reduction ihrer Oxyde mittelst Natrium, die meisten Erzmetalle hüttenmännisch abgeschieden, wovon künftige Blätter sprechen sollen.

Die Anwendung der Metalle ist eine sehr ausgedehnte, ohne sie könnten die Culturvölker nicht bestehen. Wir finden im grauesten Alterthume schon eine vielfältige Anwendung der Metalle, ja wir finden solche bei den Wilden.

Von den Metallen der drei ersten Gruppen spielen das Kalium, Natrium und Alumininm die wichtigste Rolle, da Kalium in der Chemie häufig, Natrium zur Abscheidung des Aluminiums verwendet wird, eines Metalles, welches vielleicht in der Kürze der Menschheit die trefflichsten Dienste leisten wird. Auch versuchte man Kalium in der Heilkunde als Moxa zu benutzen.

Die schweren oder Erzmetalle werden theils in der Heilkunde, theils in der Chemie und Pharmacie zur Darstelluug von Präparaten gebraucht,

zumeist erleiden sie die ausgedehnteste Benutzung als Bau- und Hausgeräthe, einige auch als Schmuck.

An und für sich ist kein Metall giftig, es erlangt erst giftige Eigenschaften durch Verbindung mit andern Körpern. Wirkt ein Metall, welches nicht directe oxydirt wird, dennoch schädlich, so ist diess seinen physikalischen Eigenschaften, z. B. der Schwere, zuzuschreiben.

---

## Eintheilung der Metalle.

Wie schon grossen Theiles aus dem Vorhergehenden zu entnehmen, 213.
zerfallen die Metalle in vier grosse — jedoch mit dem besten Willen nicht streng zu sondernde — Gruppen, nämlich in Metalle der Alkalien, Metalle der alkalischen Erden, Erdmetalle und Erzmetalle. Die ersten drei Gruppen beliebt man häufig leichte, die letzte Gruppe schwere Metalle zu nennen. Wir werden uns jeder Unterabtheilung der letzten Gruppe enthalten, da eine solche stets sehr erkünstelt ausfallen müsste und alles Erkünstelte nur zu häufig mit sich selbst in Widerspruch kommt. Geschichtlich wichtig ist die Eintheilung der Erzmetalle in edle und unedle, die sich auf das Verhältniss der Metalle zum freien Sauerstoffe und das Verhältniss der Erzmetalloxyde zur Wärme gründet, die aber jetzt schwerlich mehr in einem Lehrbuche der Chemie Platz greifen wird.

Die Alkalimetalle sind silberweiss, stark glänzend, leicht schmelzbar, werden schon an trockener Luft sehr leicht oxydirt, haben ein geringes specifisches Gewicht, zersetzen das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur oft unter Feuererscheinung. Sie müssen unter sauerstofffreien Flüssigkeiten, am besten unter Steinöl aufbewahrt werden.

Die Erdalkalimetalle sind silberweiss, leicht schmelzbar, nur das Calcium ist hellgelb, werden an der Luft weniger heftig oxydirt als die Alkalimetalle, zersetzen das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, sind von etwas grösserem specifischem Gewichte als die Vorigen. Einige sinken in Schwefelsäure unter.

Die Erdmetalle sind silberweiss, einige von ihnen bleiben an der Luft beständig, sie sind specifisch schwerer als alle ihre Vorgänger und zersetzen das Wasser erst in höherer Temperatur. Einige haben ausgezeichnete Eigenschaften.

Die Erzmetalle sind von verschiedener Farbe, entweder silberweiss, grauweiss, gelb oder roth, sie sind von sehr verschiedenem specifischem Gewichte, theils leicht, theils schwer krystallisirbar, theils leicht, theils schwer schmelzbar, theils unschmelzbar durch unsere gewöhnlichen Mittel. Es lässt sich im Allgemeinen zwar sehr viel über diese Gruppe sagen; indess hiesse es den Lernenden unnöthig belästigen, wollte man Alles an diesem Orte anführen. Demnach verweisen wir auf die einzelnen Metalle.

---

Bevor wir noch die einzelnen metallischen Stoffe zu beschreiben an- 214.
fangen, sei uns erlaubt eine systematische Zusammenstellung der anorganischen Radicale in der folgenden Tabelle zu geben.

Die anorganischen Radicale zerfallen in folgende Familien:

| | | |
|---|---|---|
| 1. Familie: Amphigene. | 1. Sauerstoff.<br>2. Schwefel.<br>3. Selen.<br>4. Tellur. | |
| 2. Famile: Halogene. | 1. Chlor.<br>2. Brom.<br>3. Jod.<br>4. Fluor.<br>5. Cyan.<br>6. Rhodan.<br>7. Xanthan. | 8. Selenocyan.<br>9. Rubean.<br>10. Flavean.<br>11. Mellan.<br>12. Ferrocyan.<br>13. Ferridcyan.<br>14. Nitroprussid. |
| 3. Familie: Azotoïde. (weil sie sich in ihren Verbindungen dem Stickstoffe ähnlich verhalten.) | 1. Stickstoff.<br>2. Phosphor.<br>3. Arsen. | |
| 4. Familie: Carbonoïde. (weil sie sich in ihren Verbindungen dem Kohlenstoffe ähnlich verhalten.) | 1. Bor.<br>2. Kiesel.<br>3. Kohlenstoff. | |
| 5. Familie: Hydrogen. | Wasserstoff. | |
| 6. Familie: Alkalimetalle. | 1. Kalium.<br>2. Natrium.<br>3. Ammonium.<br>4. Lithium. | |
| 7. Familie: Erdalkalimetalle. | 1. Baryum.<br>2. Strontium.<br>3. Calcium.<br>4. Magnesium. | |
| 8. Familie: Erdmetalle. | 1. Aluminium.<br>2. Beryllium.<br>3. Zirkonium.<br>4. Thorium.<br>5. Yttrium. | 6. Erbium.<br>7. Terbium.<br>8. Cerium.<br>9. Lanthan.<br>10. Didym. |
| 9. Familie: Erzmetalle. | 1. Mangan.<br>2. Eisen.<br>3. Kobalt.<br>4. Nickel.<br>5. Chrom.<br>6. Uran.<br>7. Zink.<br>8. Cadmium.<br>9. Blei.<br>10. Zinn.<br>11. Kupfer.<br>12. Titan.<br>13. Tantal.<br>14. Niobium. | 15. Wolfram.<br>16. Vanadium.<br>17. Molybdän.<br>18. Antimon.<br>19. Wismuth.<br>20. Quecksilber.<br>21. Silber.<br>23. Gold.<br>22. Platin.<br>24. Iridium.<br>25. Palladium.<br>26. Rhodium.<br>27. Ruthenium.<br>28. Osmium. |

## 1. Kalium.

Ka = 39,2.

Syn. Potassium, Kalimetall. 215.

Geschichte. Im Jahre 1806 von H. Davy auf galvanischem Wege aus dem Aetzkali abgeschieden.

Vorkommen. Das Kalium gehört, obgleich in der Natur nicht frei vorkommend, doch in seinen Verbindungen unter die am weitesten verbreiteten Körper. Das Kaliumoxyd kommt in Verbindung mit Säuren in allen drei Reichen der Natur vor, so z. B. mit Kieselsäure im Mineralreiche, mit Essigsäure, Oxalsäure, u. dgl. im Pflanzenreiche, mit Schwefelsäure im Thierreiche, als Chlor-, Jod- und Bromkalium im Meerwasser und einigen Mineralwässern, übrigens wollen wir bei den einzelnen Verbindungen ausführlicher vom Vorkommen handeln.

Eigenschaften. Silberweisses, stark glänzendes, weiches Metall, welches sich mit dem Messer schneiden lässt, schon in trockner Luft mit einer Oxydschichte überzieht, auf Wasser geworfen letzteres unter Feuererscheinung zersetzt, dabei neben dem sich entwickelnden Wasserstoffe verbrennt, bei welcher Verbrennung es am Wasser hin und her schwimmt und endlich eine glühende Kaliumoxydkugel hinterlässt, die nach einigen Secunden zerspringt. Es ist unter 0° C. spröde, zeigt würfelähnliche Krystallform, schmilzt bei 55°, siedet in der Rothglühhitze unter Bildung grüner Dämpfe und ist destillirbar. Das specifische Gewicht dieses Körpers ist 0,86. Das Kalium ist der am meisten elektropositive Körper, es ist mit einem sehr grossen Vereinigungsstreben ausgerüstet und verbindet sich neben Sauerstoff auch mit Chlor, Schwefel, Phosphor und einigen andern Körpern unter Feuererscheinung. Seiner leichten Oxydirbarkeit wegen ist es stets unter sauerstofffreien Flüssigkeiten, also bestens unter Steinöl aufzubewahren.

Darstellung. Bei der trockenen Destillation der Alkalisalze organischer Säuren werden letztere zerstört, es entsteht Kohlensäure, die mit dem Alkali in Verbindung tritt, es entweichen brennbare Gase und Kohle scheidet sich aus, die mit dem gebildeten kohlensauren Alkali in inniger Mengung zurückbleibt. Das Gesagte gilt ganz vom Weinsteine, der aus Weinsteinsäure und Kali besteht und beim Glühen sich in ein inniges Gemenge von kohlensaurem Kali und Kohle, in Weinsteinkohle, verwandelt. Diese letztere ist das in neuerer Zeit ausschliesslich zur Kaliumdarstellung verwendete Material. 216.

Um Kalium zu bereiten vermengt man frisch bereitete Weinsteinkohle mit gröblichem Kohlenpulver, bringt das Gemenge in eine schmiedeeiserne Flasche, die mittelst eines wohl eingeschliffenen Flintenlaufes mit einer eisernen taschenförmigen Vorlage in Verbindung steht. In der Weissglühhitze wird das Kali durch die Kohle zerlegt, es destillirt Kalium über, das in der Vorlage verdichtet wird, es entweicht Kohlenoxydgas und in der Retorte bleibt eine noch freies Kalium beigemengt enthaltende, sehr explosive, schwarze Substanz zurück, die hauptsächlich aus Kohlenoxydkalium besteht, durch Einwirkung der Luft oder einer geringen Wasserquantität unter starker Detonation zersetzt wird und in Berührung mit Wasser in krokonsaures und rhodizonsaures Kali verwandelt wird.

Die Vorlage wird unter Steinöl auseinandergenommen, die Kaliumkugeln gesammelt, aus einer eisernen Retorte — behufs der Reinigung — destillirt, und das so erhaltene reine Kalium unter luftfreiem Steinöle aufbewahrt.

Anwendung. Als Reductionsmittel vornehmlich in der Chemie, ferner als Moxa in früherer Zeit in der Heilkunde.

---

Die Verbindungen des Kaliums sind sehr mannigfaltig; in dem nun Folgenden soll nur von den wichtigsten, in das Bereich der anorganischen Chemie gehörigen, die Rede sein.

---

217. Genau sind zwei Verbindungen des Kaliums mit Sauerstoff bekannt, nämlich das Kaliumoxyd: KaO und

das Kaliumhyperoxyd: $KaO_3$.

Die graue, spröde, an der Luft um 25° C. verbrennende Masse, die in verschlossenen Gefässen geglüht Kalium und Kaliumoxyd gibt, und entsteht, wenn dünne Kaliumscheiben in einer zur völligen Oxydation unzureichenden Luftmenge erhitzt werden, betrachtet man als Kaliumsuboxyd.

### Kaliumoxyd.

Syn. Kali, Pflanzenalkali, reine Pottasche, vegetabilisches Laugensalz, wasserfreies Kali.

Vorkommen. Nur in Verbindung mit Säuren, niemals frei.

Eigenschaften. Im hohen Grade ätzende, giftige, weisse Masse, geruchlos, schmilzt in der Rothglühhitze, verdampft bei noch höherer Temperatur, jedoch nicht in dem Maasse, als dass man es destilliren könnte, verbindet sich mit Wasser unter Feuererscheinung und geht dabei in Kalihydrat über. Ist die stärkste aller Basen.

Darstellung. Durch Erhitzen gleicher Aequivalente Kalihydrat und Kalium. $KaO.HO + Ka = H + 2KaO$.

Anwendung erlitt dieser Körper bislang noch nicht.

### Kaliumhyperoxyd.

Ist eine orangegelbe, schmelzbare, krystallinische Masse, die in der Weissglühhitze sowohl, als auch durch Wasser in Kali und Sauerstoff zerfällt, und entsteht, wenn Kalium im trockenen Sauerstoffgase verbrennt. Auch bei sehr langem Schmelzen von Kalihydrat an der Luft entsteht eine kleine Quantität dieses Körpers.

---

## Kaliumoxydsalze.

### Kaliumoxydhydrat: KaO.HO.

218. Syn. Hydras oxydi kalii, Lixiva pura, Lapis causticus, Kali causticum, Aetzkali, Aetzstein, Kalihydrat.

Geschichte. War schon im aufgelösten Zustande den Völkern des Alterthumes bekannt; das feste Aetzkali wurde im 13. Jahrhunderte zuerst von Sartorius dargestellt.

Eigenschaften. Weisse oder grauweisse, geruchlose, äusserst ätzend laugenhaft schmeckende Masse, krystallinischen Bruches, faserigen Gefüges von sehr stark alkalischer Reaction, zieht an der Luft begierig Feuchtigkeit und Kohlensäure an, zerfliesst und verwandelt sich in eine Lösung von kohlensaurem Kali. Es ist in ½ Theile kalten Wassers (unter Temperaturerhöhung), noch leichter in heissem löslich, ferner in Alkohol. Die wässerige Lösung heisst Kalilauge, Liquor kali caustici, ist farblos,

hat einen eigenthümlichen Geruch, die weingeistige Lösung heisst Kalitinctur, Tinctura kalina, ist meist gelb gefärbt und erleidet bei längerem Stehen Zersetzung. Wird Kalihydrat mit wenig Wasser in Berührung gebracht und der Kälte ausgesetzt, so scheiden sich Krystalle aus, die nach: $KaO.HO + 4aq.$ zusammengesetzt sind.

Das geschmolzene Aetzkali, Kali causticum fusum, von dessen physikalischen Eigenschaften das Angeführte gilt, ist von dem trockenen, Kali causticum siccum, zu unterscheiden, welches eine poröse Masse darstellt und etwas mehr Wasser als das geschmolzene enthält. Erhitzt man das trockene kaustische Kali bis zur schwachen Rothgluth, so schmilzt es, erhitzt man noch mehr, so verwandelt es sich in weisse scharfe Dämpfe, jedoch nicht in dem Grade, als dass man es destilliren könnte.

Mit Säuren in Berührung treten letztere an die Stelle des sich als schwache Säure verhaltenden Wassers und bilden so die eigentlichen Kalisalze. Das Aetzkali löst sehr viele Körper auf, wie wir diess schon im Vorhergehenden gesehen haben, so z. B. Schwefel, Phosphor, Jod, u. dgl.; aber auch einige Metalle lösen sich in Kalilauge, so das Zink.

Eines der heftigsten ätzenden Gifte ist ohnstreitig das Kalihydrat; es zerstört alle organischen Flächen mit denen es in Berührung kommt, erzeugt Entzündung und Brand, oder Entzündung mit nachfolgender Eiterung und Verschwärung, in welch letzterem Falle der Tod nicht so kurze Zeit nach der Vergiftung eintritt. In kleinen Gaben gehört es zu den kräftig solvirenden Arzneien. Als das beste Gegenmittel bei Vergiftungen mit diesem Körper sind die organischen Säuren zu erwähnen, die damit ganz unschädliche, lösliche Salze bilden.

Verunreinigt kommt das Aetzkali vor mit Kieselsäure, so es im flüssigen Zustande längere Zeit in Glasgefässen aufbewahrt wird (gallertartige Fällung mit Salzsäure), mit kohlensaurem Kali (Aufbrausen bei Versetzen mit Säuren), mit Kalk (weisser Niederschlag der mit Salzsäure neutralisirten Flüssigkeit mit oxalsaurem Ammon), mit Eisenoxyd (welches bei der Behandlung mit Wasser zurückbleibt), mit salpetersaurem Kali (Verpuffen auf glühenden Kohlen), ferner mit andern Salzen, die sämmtlich bei der Behandlung der Masse mit Weingeist zurückbleiben.

Darstellung. Wenn man Kalkhydrat ($CaO.HO$) mit Wasser und 219.
kohlensaurem Kali ($KaO.CO_2$) kocht, so entsteht durch Austausch der Bestandtheile Kalihydrat, welches im Wasser gelöst bleibt, und kohlensaurer Kalk.

$$KaO.CO_2 + CaO.HO = KaO.HO + CaO.CO_2.$$

Das Kochen muss so lange vorgenommen werden, bis eine filtrirte Probe mit Säuren nicht mehr aufbraust.

Der kohlensaure Kalk fällt als unlöslich zu Boden und muss durch Sedimentiren von der Flüssigkeit getrennt werden, die man zu diesem Behufe noch heiss in ein gut geschlossenes Gefäss thut, um so die Absorption der Kohlensäure zu verhüten. Die klare Flüssigkeit wird mittelst eines Hebers in ein eisernes Gefäss abgehoben, daselbst bis zur Trockniss abgedampft, der Rückstand geschmolzen und entweder auf ein kaltes Blech oder in Stangenformen gegossen.

Zur Darstellung chemisch reinen Aetzkalis sind chemisch reine Ingredienzien nöthig und man operire bestens in silbernen Gefässen. Platingefässe werden von schmelzenden Alkalien heftig angegriffen.

Das so erhaltene kaustische Kali ist in gut geschlossenen Gefässen aufzubewahren.

Anwendung erleidet unser fraglicher Körper in der Chemie sehr häufig, z. B. in der Analyse, zur Darstellung verschiedener Präparate, u.

s. f. ferner in der Pharmacie und Technik. In der Heilkunde als Aetzmittel, dann im gelösten Zustande als Waschwasser, u. dergl., selten jedoch innerlich.

In den Apotheken hat man das Aetzkali in Stangenform, in der es am zweckmässigsten zum Aetzen angewendet wird; es führt dann die Namen: Lapis causticus Chirurgorum, Kali causticum fusum, Kali hydricum fusum, Lixiva fusa, und muss sich im Zustande ziemlicher Reinheit befinden.

Die Aetzkalilauge, die man auch Seifensiederlauge nennt, wird im Grossen durch Behandlung der Holzasche (die zumeist kohlensaures Kali enthält) mit Aetzkalk und Wasser gewonnen und erleidet eine sehr ausgedehnte Anwendung. — Der Liquor kali hydrici der Pharm. boruss. ist reine Aetzkalilauge von 1,335 bis 1,340 specifischem Gewichte.

---

## Kohlensaures Kali.

220. Kali und Kohlensäure verbinden sich in drei Verhältnissen, nämlich zu
einfach kohlensaurem Kali: $KaO \cdot CO_2$,
anderthalbfach-kohlensaurem Kali: $2KaO \cdot 3CO_2$ und
saurem kohlensaurem Kali: $KaO \cdot CO_2 + HO \cdot CO_2$.

### Neutrales kohlensaures Kali.

Syn. Kali carbonicum, Carbonas lixivae, Alkali vegetabile mite, Carbonas pottassae, Sal tartari, Nitrum fixum, mildes vegetabilisches Alkali, kohlensaure Potasche, Weinsteinsalz, fixer Salpeter.

Geschichte. Im 8. Jahrhunderte von Geber durch Glühen des Weinsteins, 1654 von Glauber durch Glühen des Salpeters mit Kohle erhalten.

Vorkommen. In den Aschen der Binnenpflanzen, wo es durch Verbrennung der pflanzensauren Kalisalze entsteht.

Eigenschaften. Im reinen Zustande ist das kohlensaure Kali ein weisses, geruchloses, scharf alkalisch schmeckendes Pulver, welches an der Luft begierig Feuchtigkeit anzieht und zerfliesst, in welchem Zustande es früher Oleum tartari per deliquium hiess. Es ist in gleichen Theilen kalten und in einer geringern Menge heissen Wassers löslich, unlöslich in Weingeist und Aether, schmilzt in der Rothglühhitze und ist im hohen Grade feuerbeständig. Aus der concentrirten wässerigen Lösung krystallisirt es in der Kälte in kleinen rhombischen Oktaëdern, die nach der Formel: $KaO \cdot CO_2 + 2aq$. zusammengesetzt sind.

In grossen Gaben einverleibt bewirkt es Entzündung der Schleimhäute des Magens und Dünndarms, hauptsächlich aber derer des Pharynx und Oesophagus; in kleiner Gabe gehört es zu den solvirenden, säuretilgenden und harntreibenden Mitteln; es geht unverändert in den Harn über. Alle pflanzensauren Kalisalze erscheinen als kohlensaures Kali im Harne.

Reines kohlensaures Kali ist zum chemischen, wie zum Arzneigebrauche erforderlich; es ist daher das im Handel vorkommende stets auf Unreinigkeiten zu prüfen, von denen es oft folgende enthält: Kieselsäure, Thonerde, Kalkcarbonat, Eisenoxyd, Manganoxyd, Kohle (welche sämmtlich bei Behandlung des Salzes mit Wasser ungelöst zurückbleiben), Chlormetalle (die mit Salpetersäure neutralisirte Lösung erzeugt dann mit salpetersaurem Silberoxyde einen weissen Niederschlag), schwefelsaure Salze (mit Salpetersäure neutralisirt durch Chlorbaryum weisse Fällung gebend), Cyankalium (mit einer stärkern Säure versetzt Blausäuregeruch verbreitend, mit einer Säure neutralisirt und mit Eisenoxyduloxydsalzlösung versetzt blaue Färbung ergebend).

NB. Der sogenannte weisse Fluss, der durch Glühen gleicher Theile von Salpeter und Weinstein erzeugt wird (wobei die Weinsteinsäure auf Kosten des Sauerstoffes der Salpetersäure verbrennt und die gebildete Kohlensäure mit dem Kali in Verbindung tritt), besteht zumeist aus kohlensaurem und einer kleinen Quantität salpetrigsaurem Kali; er wird, so wie der schwarze Fluss, der durch Glühen von 1 Theil Salpeter mit 3 Theilen Weinstein entsteht und aus kohlensaurem Kali, Kohle und etwas Cyankalium besteht, zur Reduction der Metalloxyde verwendet.

Darstellung. Alle pflanzensauren Kalisaze werden beim Glühen so 221.
zerlegt, dass kohlensaures Kali gemengt mit Kohle zurückbleibt. Diess benutzt man zur Darstellung des reinen kohlensauren Kalis, wozu meist gereinigter Weinstein angewendet wird, den man zu diesem Behufe in einem eisernen Tiegel so lange glüht, bis keine brennbaren Gase mehr entweichen. Der schwarze Rückstand, der aus kohlensaurem Kali und Kohle besteht und Weinsteinkohle heisst, wird mit heissem Wasser ausgelaugt, die Flüssigkeit filtrirt und in einem eisernen oder silbernen Gefässe bis zur Trockniss eingedampft. Das so bereitete kohlensaure Kali führt den besondern Namen Kali carbonicum e tartaro, zum Unterschiede von dem aus Pottasche dargestellten, welches mit dem Namen Kali carbonicum e cineribus clavellatis belegt wird, nicht völlig rein ist und auch nicht in den Arzneigebrauch kommt. Um letzteres zu erhalten wird Pottasche mit dem gleichen Volum Wasser digerirt, die klare Flüssigkeit nach einiger Zeit abgegossen und bis zur Trockenheit abgedampft, oder aber als syrupdicke Flüssigkeit der Kälte ausgesetzt, wo sich die obenerwähnten kleinen Krystalle abscheiden, die man sammelt und trocknet.

Anwendung erleidet das reine kohlensaure Kali in der Chemie und Pharmacie zur Analyse und zur Darstellung verschiedener Präparate, in der Heilkunde innerlich als Antacidum, Diureticum, Resolvens, äusserlich zu Waschungen bei verschiedenen Hautkrankheiten. Gegengift bei Vergiftungen mit Säuren.

Die fünfte Ausgabe der Pharm. austr. führt das Kalicarbonat auf, als:

a) Kali carbomicum crudum, Pottasche, wovon unten.

b) Kali carbonicum purum, wovon wir oben sprachen.

c) Kali carbonicum purum solutum.

Syn. Liquor kali carbonici, Liquor salis tartari, Oleum tartari per deliquium, Kali carbonicum.

Ist eine wasserhelle Flüssigkeit 1,330 specifischen Gewichtes, von den Eigenschaften der reinen Kalicarbonats und wird durch Auflösen von 1 Theil reinen kohlensauren Kalis in 2 Theilen destillirten Wassers erhalten. — Diese Präparate sind auch in die sechste Ausgabe der Pharm. boruss. enthalten, die nebstdem noch von einem Kali carbonicum depuratum spricht und darunter das aus Pottasche dargestellte kohlensaure Kali versteht.

## Pottasche.

Syn. Pottassa, Cineres clavellati, Kali carbonicum crudum. 222.

Wie schon oben bemerkt enthält die Asche der Landpflanzen kohlensaures Kali, das man denn wirklich im Grossen daraus gewinnt.

Zu diesem Behufe wird Holzasche in grosse, am Boden mit Löchern versehene Bottiche gebracht, fest gestampft und mit Wasser übergossen, welches neben dem kohlensauren Kali auch andere lösliche Salze der Holzasche aufnimmt und durch die Löcher im Boden in grosse Gefässe fliesst (Auslaugen der Asche). Die so erhaltene Rohlauge wird nun versotten, d. h. sie wird in eisernen Pfannen zur Trockenheit abgedampft.

Die trockene Maasse ist schwarz (von verkohlten organischen Substanzen) und wird in eigens dazu eingerichteten Oefen (Calciniröfen) auf eisernen Platten geglüht oder calcinirt, was so lange geschieht, bis eine herausgenommene Probe eine graulichweisse Masse darstellt (calcinirte Pottasche).

Sie enthält 50 bis 60 % kohlensauren Kalis, ferner schwefelsaures und kieselsaures Kali, Chlorkalium, kohlensaures Natron, Eisenoxyd und Unreinigkeiten, manchmal auch mangansaures Kali, in welch letzterem Falle sie dann ins Grünliche, bei Gegenwart von Eisenoxyd aber ins Röthliche spielt.

Die Pottasche ist eine weissgraue, geruchlose, scharf alkalisch schmeckende Masse, die an der Luft zerfliesst, im Wasser mit Zurücklassung unlöslicher Salze sich auflöst und in der Technik sehr häufige Anwendung erleidet.

## Alkalimetrie

nennt man jenes Verfahren, durch welches man den Gehalt an kohlensaurem Kali in der Pottasche und von kohlensaurem Natron in der Soda mittelst der Maassanalyse erforscht.

Zu diesem Behufe wird eine bestimmte Quantität der zu untersuchenden Masse in destillirtem Wasser aufgelöst und in ein Becherglas gethan, in das man alsdann aus einer graduirten Röhre (Burette) so lange verdünnte Schwefelsäure bestimmten Gehaltes fliessen lässt, als noch Kohlensäure entweicht. Aus der Menge der verbrauchten Schwefelsäure berechnet man die Menge des kohlensauren Alkali, das in der Probe enthalten war.

---

Das anderthalbfach kohlensaure Kali schiesst in Krystallen an, wenn man die bei 60° C. bereitete Lösung gleicher Aequivalente einfach- und sauren kohlensauren Kalis erkalten lässt.

## Saures kohlensaures Kali.

223. Syn. Kali bicarbonicum, Kali carbonicum acidulum.

Geschichte. 1757 von Cartheuser zuerst dargestellt.

Eigenschaften. Farblose, gerade rhombische Säulen, ohne Geruch, salzigen, schwach alkalischen Geschmacks, luftbeständig, verliert durch Glühen, sowie durch anhaltendes Kochen mit Wasser das zweite Kohlensäureäquivalent und es bleibt neutrales kohlensaures Kali zurück.

Das saure kohlensaure Kali ist in 4 Theilen kalten Wassers löslich, welche Lösung schwach alkalisch reagirt, beim Erhitzen Kohlensäure verliert und mit Quecksilberchloridlösung einen weissen Niederschlag erzeugt, während das neutrale kohlensaure Kali dadurch roth präcipitirt wird.

Darstellung. Durch Einleiten von gewaschenem kohlensaurem Gase in eine stark abgekühlte Lösung von einfach kohlensaurem Kali und Verdampfenlassen der Flüssigkeit an der Luft, wo es sich in Krystallen ausscheidet, die man abtropfen lässt, dann trocknet.

Anwendung. In der chemischen Analyse. — Die neue österr. Pharm. hat dieses Salz nicht aufgenommen.

224. Die Salpetersäure bildet mit Kali nur eine Verbindung, nämlich

## Salpetersaures Kali: $KaO \cdot NO_5$.

Syn. Kali nitricum, Nitras lixivae, Pottassa nitrica, Nitrum, Sal nitri, Sal petrae, Salpeter, prismatischer Salpeter, Salniter, Kalisalpeter.

Geschichte. War den Alten nicht bekannt. Ali Geber beschrieb ihn zuerst, Roger Baco und Raimund Lullus studirten seine Eigenschaften, Agricola beschrieb zuerst seine Gewinnung im Grossen und Lemery ermittelte 1717 seine Zusammensetzung.

Vorkommen. Salpeter entsteht überall, wo stickstoffhaltige organische Substanzen bei Gegenwart von Kali an der Luft faulen. Bei einer jeden solchen Fäulniss wird Ammoniak entwickelt, welches wie wir schon früher zeigten durch den atmosphärischen Sauerstoff in Wasser und Salpetersäure verwandelt wird; die letztere verbindet sich dann mit dem im Erdboden enthaltenen Kali.

Der Salpeter wittert an sehr vielen Stellen der Erdoberfläche aus, so in Ostindien, Aegypten, Persien, Ungarn, Sicilien, Spanien, diess geschieht auch an feuchten Orten, z. B. Mauern, ferner unter Stallungen, Retiraden, u. dgl. Er findet sich ferner in einigen Höhlen, Salpeterhöhlen, so sich auf Ceylon, in Nord-Amerika, Frankreich u. A. m. befinden. Im organischen Reiche findet er sich nur in Pflanzen und vornehmlich in Nicotiana, Borago, Geum, Zeamais, Helianthus, Beta u. dgl. Er findet sich auch in Brunnenwässern.

Eigenschaften. Das salpetersaure Kali krystallisirt in langen, farblosen, gestreiften, sechsseitigen, zugespitzten Säulen, die geruchlos und wasserfrei sind, einen kühlend salzig bitterlichen Geschmack besitzen, sich in 4 Theilen kaltem und weniger als gleichen Theilen heissem Wasser unter Temperaturerniedrigung lösen, luftbeständig sind, in der Hitze zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen, die in der Kälte zu einer krystallinischen Masse erstarrt, in stärkerer Hitze unter Ausgabe von Sauerstoff und später auch Stickstoff zersetzt werden und nach dem Glühen ein Gemenge von Kali mit salpetrigsaurem Kali und Kaliumhyperoxyd zurücklassen. Durch Kohle, Schwefel, Selen, Schwefelmetalle, einige Metalle, organische Substanzen, u. s. f. wird der Salpeter in der Glühhitze zersetzt, indem selbe durch den Sauerstoff der Salpetersäure oxydirt werden. Diess geht oft unter einer kleinen Explosion und Feuererscheinung vor sich und wird Verpuffen genannt. Mit Schwefelsäure, besonders in der Hitze, behandelt, geht er unter Entweichen von Salpetersäure in schwefelsaures Kali über.

In sehr grossen Dosen gehört der Salpeter zu den ätzenden Giften und bewirkt Magen- Darmentzündung und deren Folgen; in kleiner Gabe hingegen ist er ein antiphlogistisch, solvirend und diuretisch wirkendes Salz.

Chlorverbindungen, schwefelsaure Salze und Weinsteinsäure zersetzen den Salpeter, können daher mit selbem gleichzeitig nicht gegeben werden.

Im Handel findet sich das salpetersaure Kali verunreinigt mit Chlorverbindungen, zumeist Kochsalz (weisse Trübung oder Fällung mit salpetersaurem Silberoxyde), ferner mit löslichen schwefelsauren Salzen (Trübung oder Fällung mit salpetersaurem Baryt), organischen Substanzen, in welchem Falle er gelb gefärbt ist, und mit Kalksalzen (Trübung oder Fällung mit oxalsaurem Kali).

Darstellung. Da unser fraglicher Körper eine ausgedehnte An- 225.
wendung erleidet, so stellt man ihn im Grossen in den sogenannten Salpeterplantagen dar. Diese bestehen aus mit einem Dache überdeckten Mauern, deren Fronte gegen Norden und deren Rückseite gegen Süden zu sieht; die letztere ist mit Terrassen versehen, worauf die faulenden Substanzen gebracht und öfter mit Mistjauche begossen werden. Der sich bil-

dende Salpeter sickert in Lösung mit andern hierbei entstandenen salpetersauren Salzen durch das Mauerwerk, die Flüssigkeit dunstet ab und die salpetersauren Salze effloresciren. Sie werden dann von den Mauern abgekehrt (Kehrsalpeter) und ausgelaugt (Rohlauge) und enthalten neben salpetersaurem Kali auch salpetersaures Natron, salpetersauren Kalk, salpetersaure Magnesia, Chlorverbindungen, schwefelsaure Salze und organische Substanzen. Es müssen nun die übrigen salpetersauren Salze in salpetersaures Kali überführt werden, was durch Zusatz von Pottaschenlösung geschieht (Brechen der Rohlauge), wodurch salpetersaures Kali und unlöslicher kohlensaurer Kalk und Magnesia (Magnesia nitri) entstehen, die man durch Sedimentiren von der Flüssigkeit trennt.

Die Flüssigkeit wird nun eingedampft, es scheiden sich theils unlösliche Verbindungen, so Gyps, theils Chlorkalium und Chlornatrium aus, die mit Schaumlöffeln entfernt werden, aus der Mutterlauge krystallisirt Salpeter in grossen, gelb gefärbten, durch organische Stoffe und Chlorverbindungen verunreinigten Krystallen, Rohsalpeter. Dieser wird nun gereinigt (geläutert oder raffinirt), indem man ihn in heissem Wasser auflöset, die Lösung in flachen Gefässen abdampft und beständig umrührt, wodurch der Salpeter in kleinen Krystallen herausfällt, die man durch Waschen mit wenig kaltem Wasser von der anhängenden, die Chlorverbindungen und sonstigen Unreinigkeiten enthaltenden Mutterlauge trennt.

Das so gewaschene Salpetermehl wird nochmals umkrystallisirt (doppelt geläuterter Salpeter), wodurch es von den meisten Unreinigkeiten fast vollkommen befreit wird.

Chemisch reinen Salpeter erhält man durch Auflösen von chemisch reinem kohlensaurem Kali in reiner Salpetersäure.

226. Anwendung. In der Heilkunde äusserlich zu Kältemischungen, innerlich in Entzündungs-Krankheiten, acuten Exanthemen, Hämorrhagien, u. A. m. in folgenden officinellen Präparaten:

Kali nitricum depuratum. (Pharm. austr. et boruss.)

Syn. Nitrum depuratum, Nitras lixivae depuratus, gereinigter Salpeter.
Wird durch Umkrystallisiren des käuflichen Salpeters erhalten.

Kali nitricum fusum. (Pharm. austr.).

Syn. Nitras lixivae fusus, Nitrum tabulatum, Sal prunellae, Salpeterzeltchen, Salpetertäfelchen.

Erhält man durch Schmelzen des gereinigten Salpeters in einem eisernen Löffel und tropfenweises Ausgiessen desselben auf einen kalten Stein.

Kali nitricum crudum. (Pharm. boruss.).

Syn. Nitrum crudum, Nitras kalicus crudus, roher Salpeter.
Einige Pharmakopoen führen auch an das

Pulvis temperans,

welches aus gleichen Theilen salpetersaurem und schwefelsaurem Kali besteht.

Ferner erleidet der Salpeter eine ausgedehnte Anwendung in der Chemie und Pharmacie, in der Schiesspulverfabrication und Feuerwerkerei. —

Das Knallpulver besteht aus einem innigen Gemenge von 3 Theilen Salpeter, 2 Theilen Schwefel und 1 Theil trockenem kohlensaurem Kali. Schmilzt man es auf einem eisernen Löffel, so entsteht Schwefelkalium, der Sauerstoff der Salpetersäure wirkt stark oxydirend auf letzteres ein, es wird Stickstoff unter starkem Knalle frei.

Schiesspulver. Dieser Körper war den Chinesen schon lange bekannt. Im 13. Jahrhunderte verbesserte der mainzer Mönch Berthold Schwarz seine Bereitung.

Es besteht gewöhnlich aus einem Gemenge von 75 Theilen doppelt geläutertem Salpeter, 12 Theilen Schwefel und 13 Theilen Kohle, und man unterscheidet je nach der Feinheit des Kornes Scheiben-Musketen- und Stuckpulver. Das Sprengpulver enthält rohen Salpeter- und etwas mehr Kohle. Die Wirkung des Schiesspulvers beim Entzünden beruht darauf, dass urplötzlich Gase entstehen, die ein mehr als 300 Mal so grosses Volum als das Schiesspulver einnehmen, wodurch wegen der Expansion jeder Widerstand aufgehoben wird. Der chemische Vorgang bei Verbrennung des Schiesspulvers lässt sich folgender Maassen darstellen:

$$KaO \cdot NO_5 + S + 3C = KaS + N + 3CO_2.$$

Das sich bildende Schwefelkalium schwärzt und verunreiniget die Gewehrläufe, indem es auch Feuchtigkeit anzieht und so das Rosten des Eisens begünstigt.

---

Schwefelsäure verbindet sich mit Kali zu neutralem, anderthalbfach- und saurem schwefelsaurem Kali. 227.

## Neutrales schwefelsaures Kali: $KaO \cdot SO_3$.

Syn. Kali sulphuricum, Sulphas lixivae, Arcanum duplicatum, Sal polychrestum Glaseri, Tartarus vitriolatus, Sal de duobus, Doppelsalz, einfach-schwefelsaures Kali.

Geschichte. Im Jahre 1634 von Oswald Croll zuerst dargestellt, der es Specificum purgans Paracelsi nannte. Tachenius, Bussius, Mynsicht und Glaser beschäftigten sich damit und nannten es Tartarus vitriolatus Tachenii, Panacea holsatica und Sal polychrestum.

Vorkommen. In Mineralwässern, im Meerwasser, in Pflanzen und in den meisten thierischen Flüssigkeiten.

Eigenschaften. Es erscheint in farblosen, glänzenden, harten rhombischen Säulen oder doppelt sechsseitigen Pyramiden, ist geruchlos, von salzig bitterlichem Geschmacke, luftbeständig, in 10 Theilen kaltem und 4 Theilen heissem Wasser löslich, im Weingeist unlöslich, schmilzt in starker Rothglühhitze und ist feuerbeständig. Säuren entziehen dem Salze die Hälfte Kali und verwandeln es in saures schwefelsaures Kali; es wird ferner durch Lösungen der Salze der Erzmetalle und durch lösliche Kalk- und Barytverbindungen zersetzt. Oft schliessen die Krystalle in ihren Wänden etwas Wasser ein und verknistern dann auf glühende Kohlen geworfen.

Es verbindet sich mit Salpetersäure zu $2(KaO \cdot SO_3) + HO \cdot NO_5$, und mit Phosphorsäuretrihydrat zu $3HO \cdot PO_5 + 2(KaO \cdot SO_3)$.

Das schwefelsaure Kali gehört zu den antiphlogistisch purgirenden Mitteln. — Es muss in wässeriger Lösung neutral reagiren, darf nicht durch kohlensaure Alkalien, Schwefelammonium und Blutlaugensalz gefällt werden.

Darstellung. Man erhält das Doppelsalz durch Neutralisiren des bei der Erzeugung der Salpetersäure aus Kalisalpeter bleibenden, aus saurem schwefelsaurem Kali bestehenden, Rückstandes mit kohlensaurem Kali, Filtriren und Abdampfen der Lösung, aus der sich dann Krystalle abscheiden, die man abwäscht und durch Umkrystallisiren reiniget.

Anwendung. In der Chemie und Pharmacie zur Darstellung von Präparaten und in der Analyse, in der Heilkunde innerlich als purgirendes Mittel.

---

## Saures schwefelsaures Kali.

228. Wasserfrei: $KaO \cdot 2SO_3$. Wasserhaltig: $KaO \cdot SO_3 + HO \cdot SO_3$.

Syn. (des wasserhaltigen). Kali bisulphuricum, Bisulphas lixivae, Sal auri philosophicum, Tartarus vitriolatus acidus.

Geschichte. Im vorigen Jahrhunderte von Lowitz und Link zuerst dargestellt.

Eigenschaften. Das wasserfreie krystallisirt in prismatischen Nadeln, die mit Wasser längere Zeit in Berührung in das wasserhaltige Salz übergehen, sich in einer geringen Quantität Wassers unverändert lösen, daraus beim Erkalten krystallisiren, und in der Hitze schmelzen. Das wasserhaltige, ehedem auch officinelle, Salz erscheint entweder in grossen rhombischen Krystallen oder in kleinen vierseitigen Nadeln (bildet im letztern Falle eine weisse krystallinische Masse), ist im Wasser sehr leicht löslich, geruchlos, von stark saurem Geschmacke, schmilzt gegen 200° C. und wird in stärkerer Hitze unter Ausgabe von Schwefelsäurehydrat in neutrales schwefelsaures Kali verwandelt, was auch durch Behandlung mit Alkohol geschieht, der Schwefelsäurehydrat aufnimmt. Gehört in die Reihe der ätzenden Gifte.

Darstellung. Man erhält das wasserhaltige als Nebenprodukt bei der Gewinnung der Salpetersäure aus Salpeter oder durch Behandlung des einfach-schwefelsauren Kali mit Schwefelsäurehydrat, das wasserhaltige durch Auflösen von 1 Aeq. $KaO \cdot SO_3$ und $1^1/_2$ Aeq. $HO \cdot SO_3$ in Wasser und Abdampfen der Lösung.

Anwendung. In der Chemie als Reagens, indess selten.

---

## Unterchlorigsaures Kali: $KaO \cdot ClO$

ist in der Javelleschen Lauge, Eau de Javelle, enthalten, die wegen ihres Bleichvermögens ausgedehnte Anwendung in der Technik erleidet. Man erhält diese Flüssigkeit, die von dem Orte Javelle bei Paris, wo sie zuerst bereitet wurde, ihren Namen hat, durch Einleiten von Chlorgas in eine Auflösung von kohlensaurem Kali, es entsteht unterchlorigsaures Kali und Chlorkalium $2(KaO \cdot CO_2) + 2Cl = 2CO_2 + KaO \cdot ClO + KaCl$. Die Lösung ist farblos, riecht nach Chlor, wird am Sonnenlichte zersetzt und entwickelt mit Säuren versetzt Chlor. Das unterchlorigsaure Kali ist der wirksame Bestandtheil. — $KaO \cdot ClO + 2HCl = 2HO + KaCl + 2Cl$.

---

## Chlorsaures Kali: $KaO \cdot ClO_5$.

229. Syn. Kali chloricum, Kali oxymuriaticum, Kali muriaticum oxygenatum, oxydirt-salzsaures Kali. Im Handel oft Chlorkali genannt.

Geschichte. 1786 von Berthollet entdeckt, von Gay-Lussac dessen Zusammensetzung ermittelt.

Eigenschaften. Perlmutterglänzende rhombische Tafeln oder Blättchen, die geruchlos sind, einen kühlend bitterlich salzigen Geschmack besitzen, sich in 16 Theilen kaltem und 2 Theilen heissem Wasser lösen, luftbeständig sind, in der Hitze schmelzen, Sauerstoff abgeben, sich dabei in ein Gemenge von Chlorkalium und überchlorsaurem Kali verwandelt, welch letzteres Salz in starker Rothgluth in Sauerstoff und Chlorkalium zerfällt. Mit brennbaren Körpern stark zusammengerieben oder in einem solchen Gemenge mit einem Hammer geschlagen, detonirt es heftig, was am gefährlichsten bei Gegenwart von Phosphor ist. Mit Säuren behandelt wird es oft unter Feuerer-

scheinung zersetzt. Es gehört zu den kräftigsten Oxydationsmitteln und pharmakodynamisch in die Reihe der antiphlogistischen und diuretischen Arzneien.

Darstellung. Man erhält das chlorsaure Kali durch Einleiten gewaschenen Chlorgases in Aetzkalilauge. Die ausgeschiedenen Krystalle werden von der Mutterlauge durch Abtropfenlassen und Waschen mit kaltem Wasser befreit und durch Umkrystallisiren gereiniget. — $6KaO + 6Cl = KaO \cdot ClO_5 + 5KaCl$.

Anwendung wird von dieser Verbindung in der Medicin (wo man es in typhösen Fiebern, Entzündungen, acuten Exanthemen, u. A. m. gibt) selten, häufig dagegen in der Chemie und Feuerwerkerei gemacht, in welch letzterer man jetzt anstatt dessen häufig verwendet: das

### Ueberchlorsaure Kali: $KaO \cdot ClO_7$.

Krystallisirt in farblosen, geruchlosen, rhombischen Säulen, die einen schwach salzig kühlenden Geschmack besitzen, sich in 90 Theilen kaltem und 6 Theilen heissem Wasser lösen, in starker Rothglühhitze vollständig in Chlorkalium und Sauerstoff zerfallen und mit brennbaren Körpern heftig zusammengestossen detoniren.

Man erhält es, indem man chlorsaures Kali durch längere Zeit aber nicht bis zur Rothglühhitze erhitzt, die rückständige Masse mit Wasser wäscht und das so vom grössten Theile des Chlorkaliums befreite Salz durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser reinigt.

Es erleidet Anwendung meist in der Feuerwerkerei Statt des gefährlich zu handhabenden chlorsauren Kalis und macht damit bereitete Feuerwerkssätze mit grosser Lebhaftigkeit und glanzvoll abbrennen.

---

## Arsenigsaures Kali.

Kocht man arsenige Säure mit einem Ueberschusse von Kali oder 230.
kohlensaurem Kali, so entsteht unter Entweichen von Kohlensäure basisch arsenigsaures Kali: $2KaO \cdot AsO_3$, das aus der Lösung mittelst Alkohol gefällt werden kann. Es ist in der von der Pharm. austr. aufgenommenen

Solutio arsenicalis Fowleri

enthalten, die man darstellt, indem man arsenige Säure und kohlensaures Kali ana 64 Gran mit 8 ℥ destillirten Wassers bis zur vollständigen Lösung der arsenigen Säure kocht, die Flüssigkeit filtrirt, $^1/_2$ ℥ Spiritus Angelicae compos. und so viel destillirtes Wassers zusetzt, bis das Gesammtgewicht 12 ℥ beträgt. $1^1/_2$ ʒ der Flüssigkeit enthalten 1 gr. arseniger Säure.

Durch Behandlung eines Ueberschusses von arseniger Säure mit Kalilauge und Vermischen der entstandenen ölartigen Flüssigkeit mit Weingeist scheiden sich nach einiger Zeit prismatische Krystalle des Salzes $KaO \cdot 2AsO_3 \cdot HO + aq.$ aus.

Fowler's Solution hat aromatisch weingeistigen Geruch, alkalisch-metallischen Geschmack und gelbe Farbe. Sie ist sehr giftig muss daher mit grosser Vorsicht gebraucht werden.

---

## Arsensaures Kali.

Es sind drei Verbindungen der Arsensäure mit Kali bekannt, nämlich das basisch-arsensaure Kali: $3KaO \cdot AsO_5$, welches in zerfliesslichen Nadeln erscheint, das neutrale-arsensaure Kali: $2KaO \cdot HO \cdot AsO_5$, welches noch nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte und das

## Saure arsensaure Kali: $KaO \cdot 2HO \cdot AsO_5$.

Syn. Kali arsenicum, Sal arsenicale Macqueri. — In Oesterreich und Preussen nicht officinell. Grosse, farblose, geruchlose, durchsichtige, vierseitige Prismen, die luftbeständig sind, in der Hitze schmelzen und des basischen Wassers verlustig gehen, einen salzig metallischen Geschmack besitzen und sich leicht im Wasser auflösen. Sie sind sehr giftig, reagiren schwach sauer und werden erhalten, wenn man Salpeter und arsenige Säure zusammenschmilzt, die Masse mit Wasser behandelt, den Auszug filtrirt, abdampft und zum Krystallisiren bringt.

---

## Kieselsaures Kali.

231. Kali oder kohlensaures Kali und Kieselsäure lassen sich in beliebigen Verhältnissen zusammenschmelzen, es wird hierbei unter Freiwerden von Kohlensäure kieselsaures Kali gebildet. Durch Auflösen von Kieselsäure in Kalilauge oder durch Zusammenschmelzen von 3 Theilen Kalicarbonat mit 1 Theile Kieselsäure erhält man eine glasartige, alkalisch reagirende Masse, die sich im Wasser auflöst, von allen Säuren, sogar von der Kohlensäure der Luft unter Abscheidung von Kieselsäure zersetzt wird und Kieselfeuchtigkeit heisst.

Fuchs in München machte im Jahre 1818 die Entdeckung, dass, wenn man 10 Theile kohlensaures Kali mit 15 Theilen Kieselsäure (Quarz) zusammenschmilzt, eine Masse erhalten wird, die längere Zeit mit kochendem Wasser behandelt sich darin auflöst, durch die Kohlensäure der Luft nicht verändert wird, und sich ausgezeichnet zum Anstriche feuergefährlicher Gegenstände eignet, indem sie zu einem firnissähnlichen Ueberzuge eintrocknet und so die damit überzogenen Körper vor Feuchtigkeit und Feuersgefahr bewahrt.

Man hat diese Masse Fuchs'sches Wasserglas genannt und benutzt sie in der Technik sehr häufig. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel: $3KaO . 8SiO_3$.

Das kieselsaure Kali kommt in einigen Mineralien wie auch in Pflanzen vor.

---

## Schwefelkalium.

232. Schwefel und Kalium verbinden sich in fünf Verhältnissen, nämlich zu:

Kaliumsulphuret: $KaS$. Zinnoberrothe an der Luft zerfliessliche Masse, die daselbst in $KaS_2$ verwandelt wird ($2KaS + O = KaO + KaS_2$), (welch letzteres durch weitere Oxydation in unterschwefligsaures Kali übergeht), sich als Sulphobase verhält, in Wasser und Weingeist löslich ist, und entsteht, wenn man entweder schwefelsaures Kali mit Kohle glüht ($KaO \cdot SO_3 + 4C = KaS + 4CO$), oder über glühendes schwefelsaures Kali Wasserstoffgas leitet ($KaO . SO_3 + 4H = KaS + 4HO$).

Leitet man Schwefelwasserstoffgas in Aetzkalilauge, so entsteht eine Verbindung von Schwefelwasserstoff mit Schwefelkalium, das Kaliumsulphhydrat: $KaS \cdot HS$, denn: $KaO + 2HS = KaS \cdot HS + HO$. — Vermischt man die erhaltene Flüssigkeit mit Kalilauge, so erhält man eine Auflösung von Kaliumsulphuret. $KaS \cdot HS + KaO = 2KaS + HO$. Behandelt man Einfach-Schwefelkalium mit Säuren, so wird es unter Freiwerden von Schwefelwasserstoff zersetzt, z. B. $KaS + HCl = KaCl + HS$.

Kaliumbisulphuret: $KaS_2$. Ist eine schmelzbare, im Wasser lösliche, orangefarbene Masse, die an der Luft in unterschwefligsaures Kali übergeht ($KaS_2 + O_3 = KaO \cdot S_2O_2$), durch Säuren unter Abscheidung

von Schwefel und Entweichen von Schwefelwasserstoff zersetzt wird ($KaS_2 + HCl = KaCl + HS + S$) und entsteht, wenn eine geistige Lösung von Kaliumsulphhydrat der Luft ausgesetzt wird ($KaS \cdot HS + O = HO + KaS_2$). Durch Verdampfen der Flüssigkeit unter dem Recipienten der Luftpumpe erhält man $KaS_2$ in fester Form.

Kaliumtersulphuret: $KaS_3$. Ist eine braune Masse, die man durch Leiten von Schwefelkohlenstoffdampf über glühendes kohlensaures Kali erhält. Entsteht neben $KaO \cdot S_2O_2$ durch Schmelzen von 2 Theilen Kali carbonicum mit 1 Theile Schwefel ($3KaO + 8S = 2KaS_3 + KaO \cdot S_2O_2$).

Kaliumtetrasulphuret: $KaS_4$. Gelbbraune Masse, die entsteht, wenn man Schwefelkohlenstoffdampf über glühendes schwefelsaures Kali leitet. Beide letztgenannten Verbindungen sind in Wasser und Weingeist löslich, werden an der Luft zersetzt und scheiden mit Säuren behandelt Schwefel unter Schwefelwasserstoffentwickelung aus.

Kaliumpentasulphuret: $KaS_5$. Dunkelgelbbraune, in Wasser und Weingeist lösliche Masse, die ebenso wie die vorhergehenden Verbindungen durch Säuren zersetzt wird, und entsteht, wenn man Schwefel in Aetzkalilauge auflöst ($3KaO + 12S = 2KaS_5 + KaO \cdot S_2O_2$), oder gleiche Theile Schwefel und kohlensaures Kali zusammenschmilzt. Durch starke Hitze wird das gleichzeitig entstandene unterschwefligsaure Kali in schwefelsaures Kali verwandelt. Aus den Rückständen kann man $KaS_5$ durch Weingeist ausziehen.

---

Die Pharm. austr. und Pharm. boruss. führen zwei Präparate auf, in 233.
denen Schwefelkalium, (und zwar $KaS_3$ und $KaS_5$) den Hauptbestandtheil ausmacht. Diese sind:

### Kalium sulphuratum.

Syn. Hepar sulphuris kalinum, Kali sulphuratum, Sulphuretum lixivae, Kalischwefelleber, (oder schlechthin) Schwefelleber.

Eigenschaften. Gelbbraune Masse, geruchlos, von ätzend-eckelhaftem Geschmacke, alkalischer Reaction, löslich in zwei Theilen kaltem Wasser, wird beim Liegen an der Luft, wie auch durch Säuren auf oben angegebene Weise zersetzt und durch Behandlung mit Weingeist ihres Schwefelkaliums beraubt. Sie besteht meist aus $KaS_3$, $KaS_5$, $KaO \cdot S_2O_2$ und $KaO \cdot SO_3$ und gehört, wie Schwefelkalium überhaupt, zu den scharf-narkotischen Giften, in kleinen Dosen zu den erregend solvirenden Mitteln.

Darstellung. Wird nach der Pharm. austr. durch Zusammenschmelzen von 1 Theil Schwefelblumen mit $1^1/_2$ Theilen reinem kohlensaurem Kali, nach der Pharm. boruss. durch Schmelzen von 1 Theile Schwefelblumen mit 2 Theilen kohlensaurem Kali erhalten. Die erkaltete Masse wird in ein gröbliches Pulver verwandelt und in gut geschlossenen Gefässen aufbewahrt. Sie erleidet in der Medicin

Anwendung weniger innerlich, dagegen mehr äusserlich in Hautkrankheiten.

### Kalium sulphuratum pro balneo.

Syn. Hepar sulphuris vulgare.

Wird durch Zusammenschmelzen von 1 Theile Schwefel mit 2 Theilen Pottasche erhalten, ist unrein und dient nur zu Bädern.

---

## Chlorkalium: $KaCl$.

234. Syn. Kalium chloratum, Kali muriaticum, Sal febrifugum vel digestivum Sylvii, Digestivsalz.

Geschichte. Im 16. Jahrhunderte von Sylvius de la Boë zuerst dargestellt.

Vorkommen. Es findet sich im Meerwasser und vielen Mineralwässern, in fast allen pflanzlichen und thierischen Flüssigkeiten, gehört somit zu den am weitesten verbreiteten Körpern.

Eigenschaften. Farblose, luftbeständige Würfel, die keinen Geruch, aber einen salzigen Geschmack besitzen, in der Glühhitze schmelzen, sich dabei etwas verflüchtigen, in 3 Theilen kaltem und $1^1/_2$ Theilen heissem Wasser unter Temperaturerniedrigung löslich sind; durch starke Säuren werden sie in der Hitze zersetzt ($KaCl + HO \cdot SO_3 = KaO \cdot SO_3 + HCl$), verbinden sich mit Chlorjod und Schwefelsäure. Das Chlorkalium gehört in die Reihe der solvirenden Arzneien. Es darf nicht Salze der schweren Metalle enthalten.

Darstellung. Es wird bei vielen technischen und chemischen Manipulationen als Nebenproduct, rein durch Auflösen von kohlensaurem Kali in Salzsäure ($KaO \cdot CO_2 + HCl = KaCl + HO + CO_2$), Filtriren der Lösung, Abdampfen und Krystallisiren erhalten.

Anwendung findet dieser Körper in der Heilkunde und Chemie meistens nur zur Erzeugung künstlicher Kälte.

---

## Jodkalium: $KaJ$.

235. Syn. Kalium jodatum, Kali hydrojodicum vel hydrojodinicum.

Vorkommen. Im Meerwasser, einigen Mineralwässern, Seepflanzen und Seethieren.

Eigenschaften. Im reinen Zustande erscheint das Jodkalium in undurchsichtigen, ziemlich grossen Hexaëdern, die an trockener Luft beständig sind, keinen Geruch, aber einen scharf salzigen Geschmack besitzen, sich in $^3/_4$ Theilen kaltem, noch weniger heissem Wasser, wie auch in 6 Theilen Alkohol lösen, Stärkekleister nicht bläuen, in der Hitze schmelzen und in starker Rothglühhitze sich verflüchtigen. Die wässerige Lösung des Jodkaliums löst Jod auf und bildet damit dunkelrothbraune Lösungen, in denen $KaJ_2$, oder $KaJ_3$ vorkommen soll, die jedoch beim Erhitzen das Jod ausgeben, so dass $KaJ$ zurückbleibt. Concentrirte Säuren, wie auch Chlor scheiden aus Jodkaliumlösung Jod ab, ebenso wird Jodkalium durch Quecksilber-, Silber-, Palladium- u. dgl. Salze zersetzt. Es gehört in grosser Dose zu den ätzenden Giften, in geringer hingegen zu den kräftig solvirenden Mitteln; es geht unverändert in den Harn und sehr schnell in den Speichel über.

Reines Jodkalium muss frei von jodsaurem Kali sein (bei Gegenwart von $KaO \cdot JO_5$ entsteht durch verdünnte Säuren Ausscheidung von Jod und die Flüssigkeit wird braun), darf nicht kohlensaures Kali (Aufbrausen mit verdünnten Säuren), nicht schwefelsaures Kali (weisser Niederschlag mit Chlorbaryum), nicht Chlorkalium (der durch salpetersaures Silberoxyd entstandene Niederschlag löst sich dann theilweise in Aetzammoniak und die Lösung erzeugt auf Zusatz von Salpetersäure einen weissen Niederschlag) enthalten, muss übrigens in Alkohol ohne Rückstand löslich sein.

Darstellung. Zur Bereitung dieses Präparates gibt es sehr viele Vorschriften; wir wollen aber hier nur die wichtigsten beleuchten.

a) Man digerirt Eisenfeile, am besten alkoholisirte, mit Wasser und

Jod, es entsteht eine grüne Lösung von Eisenjodür, welche so lange mit einer kohlensauren Kalilösung versetzt wird, als noch ein Niederschlag entsteht ($FeJ + KaO \cdot CO_2 = KaJ + FeO . CO_2$), den man durch Filtriren von der Flüssigkeit trennt, letztere abdampft und krystallisiren lässt.

b) Durch Auflösen von Jod in Kalilauge entsteht Jodkalium und jodsaures Kali ($6KaO + 6J = 5KaJ + KaO \cdot JO_5$). Man dampft die Lösung bis zur Trockniss ein und glüht den Rückstand, wodurch das jodsaure Kali in Jodkalium umgewandelt wird ($KaO \cdot JO_5 = KaJ + O_6$). Der Rückstand wird in Wasser gelöst, die Flüssigkeit filtrirt und weiter wie unter a angegeben behandelt.

c) Man neutralisirt reines kohlensaures Kali mit wässeriger Jodwasserstoffsäure ($KaO \cdot CO_2 + HJ = KaJ + HO + CO_2$), filtrirt und behandelt wie angegeben.

In allen Fällen werden die Krystalle abtropfen gelassen und dann durch Umkrystallisiren gereinigt.

Anwendung. In der Chemie und Pharmacie als Reagens, u. dgl. in der Medicin innerlich und äusserlich gegen Scrophulosis, Syphilis, Hydrops, Struma, u. s. w. — In der Photographie sehr häufig.

## Bromkalium: KaBr.

Syn. Kalium bromatum, Kali hydrobromicum. 236.

Vorkommen. Davon gilt das beim Vorigen Gesagte.

Eigenschaften. Kleine, glänzende, farb- und geruchlose Würfel, die leicht im Wasser, wie auch im Weingeist löslich sind, an der Luft beständig bleiben, durch concentrirte Säuren und Chlor unter Bromausscheidung zersetzt werden und sich in pharmakodynamischer wie toxikologischer Beziehung dem Jodkalium ganz ähnlich zu verhalten scheinen.

Darstellung. Von dieser gilt ganz das unter Jodkalium Erwähnte, nur dass man anstatt Jod natürlich Brom anwendet.

Anwendung erleidet das Bromkalium jetzt noch selten in der Heilkunde, da es den Aerzten noch nicht sehr bekannt zu sein scheint. Sonst wird davon in der Daguerrotypie und in der Chemie Gebrauch gemacht.

## Fluorkalium: KaFl.

Erscheint in würfelförmigen, leicht zerfliesslichen Krystallen, die geruchlos sind, einen scharf salzigen Geschmack besitzen, alkalisch reagiren und in wässeriger Lösung Glas angreifen. Diese Verbindung wird durch Auflösen von kohlensaurem Kali in Flusssäure in einem silbernen Gefässe und Abdampfen erhalten.

## Cyankalium: KaCy.

Syn. Kalium cyanatum, Cyanuretum kalii, Kali hydrocyanicum, blausaures Kali. 237.

Eigenschaften. Dieser fast wie Blausäure giftige Körper bildet entweder farblose Würfel oder eine weisse, undurchsichtige, krystallinische Masse, riecht blausäureartig, hat einen scharf alkalischen, bittermandelähnlichen Geschmack, ist sehr leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, wird aber von wässerigem Weingeiste in grösserer Menge gelöst, zerfliesst an der Luft, zieht Kohlensäure an und wird unter Blausäureentwicklung zersetzt, reagirt alkalisch. Beim Kochen mit Wasser verwandelt

sich das Cyankalium in Ammoniak und ameisensaures Kali ($KaC_2N + 4HO = H_3N + KaO \cdot C_2HO_3$). In der Hitze schmilzt es und erstarrt beim Erkalten krystallinisch; hat Sauerstoff zur schmelzenden Masse Zutritt, so entsteht cyansaures Kali ($KaCy + O_2 = KaO \cdot CyO$); es gehört zu den kräftigsten Reductionsmitteln und verbindet sich mit andern Cyanmetallen zu Doppelcyanüren.

Darstellung. Man erhält das Cyankalium durch Erhitzen des entwässerten gelben Blutlaugensalzes ($2KaCy + FeCy$) in einem Tiegel bis zur Rothgluth unter Luftabschluss. Es wird hierbei das Eisencyanür ($FeCy$) in unlösliches Kohlenstoffeisen und Stickstoff zersetzt, somit Cyankalium frei gemacht, das sich vom schweren Kohlenstoffeisen durch Abgiessen trennen lässt. Man kann die erkaltete geschmolzene Masse mit kochendem Weingeist auflösen, filtriren, wo dann beim Erkalten sich unser Salz in Krystallen ausscheidet, die man rasch trocknet und in gut zu schliessenden Gefässen aufbewahrt. — ($2KaCy + FeC_2N = 2KaCy + FeC_2 + N$.)

Anwendung findet dieses in die Pharm. bor. und Pharm. austr. nicht aufgenommene Präparat in der Medicin sehr selten, dagegen sehr häufig in der Chemie und Technik (in letzterer zur galvanischen Vergoldung und Versilberung).

---

## Rhodankalium: $KaRn$ ($= KaC_2NS_2$).

238. Syn. Schwefelcyankalium.

Vorkommen. In sehr geringer Quantität im Speichel der Menschen und Schaafe.

Eigenschaften. Lange, farb- und geruchlose, gestreifte, den Salpeterkrystallen ähnliche Prismen, die einen kühlend salzig scharfen Geschmack haben, sich leicht im Wasser und zwar unter Temperaturerniedrigung, wie auch im Weingeist lösen, Eisenoxydsalze blutroth färben und in Lösung mit Salzsäure versetzt, Xanthanwasserstoffsäure liefern. Das Rhodankalium soll nicht giftig wirken.

Darstellung. Durch Zusammenschmelzen von gelbem Blutlaugensalz mit Schwefel und kohlensaurem Kali, Ausziehen der erkalteten Masse mit kochendem Weingeist, aus dem es beim Erkalten krystallisirt.

Anwendung findet dieses Salz als Reagens.

---

## Reactionen.

239. Die Kalisalze (meist sind sie löslich) geben mit Platinchlorid ($PtCl_2$) einen gelben krystallinischen Niederschlag (Kaliumplatinchlorid: $KaCl + PtCl_2$), der beim Glühen ein Gemenge von Chlorkalium mit metallischem Platin hinterlässt und bei Behandlung des Glührückstandes mit Wasser, an dieses Chlorkalium abgibt; mit Weinsteinsäure in neutralen und alkalischen Lösungen einen weissen, körnig krystallinischen Niederschlag von saurem weinsteinsaurem Kali, der durch Glühen in kohlensaures Kali verwandelt wird und nun mit Säuren aufbraust, mit Kieselsäure einen gallertartigen irisirenden (Kieselfluorkalium) und mit Ueberchlorsäure einen weissen krystallinischen (überchlorsaures Kali). Kaliumverbindungen ertheilen der Weingeist-, wie der innern Löthrohrflamme eine violette Farbe.

---

## 2. Natrium.

$Na = 23$.

Syn. Sodium, Natronmetall. 240.

Geschichte. Von H. Davy zuerst aus dem Aetznatron mittelst der galvanischen Säule abgeschieden.

Vorkommen. Die Natriumverbindungen sind sehr weit verbreitet und finden sich in allen drei Naturreichen; das Chlornatrium und das salpetersaure Natron sind die in grössten Mengen vorkommenden.

Eigenschaften. Silberweisses, stark glänzendes Metall, welches bei gewöhnlicher Temperatur weich ist und sich mit dem Messer schneiden lässt, in der Kälte spröde wird, bei 90° C. schmilzt, in der Rothglühhitze sich in in farblose Dämpfe verwandelt, die sich in kalten Räumen verdichten. Es ist also destillirbar, zersetzt Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur, aber ohne Feuererscheinung (die erst bei 60° C. sich zeigt), wird schon durch den Sauerstoff der Luft oxydirt, was jedoch nicht so rasch als beim Kalium geschieht, ist von 0,972 specifischem Gewichte und verbindet sich mit einigen Körpern unter Feuererscheinung. Es muss unter Steinöl aufbewahrt werden.

Darstellung. Man erhält das Natrium ganz in den bei Kalium angegebenen Apparaten durch Glühen eines innigen Gemenges von kohlensaurem Natron mit Kohle (erhalten durch Glühen von essigsaurem Natron und Vermischen des aus kohlensaurem Natron und Kohle bestehenden Rückstandes mit gröblich gepulverter Kohle).

Anwendung. Meist zur Darstellung des Aluminiums.

---

Genau gekannte Verbindungen des Natriums mit Sauerstoff sind: Das Natriumoxyd und das Natriumhyperoxyd. Sehr wenig bekannt ist das Natriumsuboxyd. 241.

### Natriumoxyd: $NaO$.

Syn. Sodiumoxyd, Natron, Soda, mineralisches Alkali.

Vorkommen. Nicht frei, sondern mit Säuren in Verbindung in allen Reichen der Natur.

Kommt in seinen Eigenschaften fast ganz mit dem wasserfreien Kali überein, wird wie dieses erhalten und bildet mit Säuren die meist löslichen und krystallisirbaren Natronsalze.

### Natriumhyperoxyd: $NaO_3$.

Kommt fast ganz mit der entsprechenden Kaliumverbindung überein und wird wie diese erhalten.

---

## Natriumoxydsalze.

### Natriumoxydhydrat: $NaO \cdot HO$.

Syn. Natronhydrat, Aetznatron, ätzende Soda.

Eigenschaften. Weisse, geschmolzene Masse, strahlig krystallinischen Bruches, trocken ohne Geruch, von stark ätzendem Geschmacke, zieht an der Luft Feuchtigkeit an und zerfliesst, wird aber unter Aufnahme von Kohlensäure wieder fest, ist in weniger als gleichen Theilen kaltem, noch leichter in heissem Wasser, wie auch in Alkohol löslich, schmilzt in

der Rothglühhitze und verflüchtigt sich in höherer Temperatur. Es kommt in seinen übrigen chemischen, wie auch in seinen toxisch-pharmakodynamischen Eigenschaften mit dem Kalihydrate überein und wird ganz auf dieselbe Weise dargestellt, nur dass man anstatt kohlensaurem Kali natürlich kohlensaures Natron anwendet.

Die wässerige Lösung, Natronlauge, Aetznatronlauge, ist farblos, kommt überdiess mit der Kalilauge überein und erleidet eine sehr ausgedehnte Anwendung in der Chemie, Pharmacie und Technik; sie wurde auch als Liquor natri hydrici in die Ph. bor. aufgenommen.

---

## Neutrales kohlensaures Natron: $NaO \cdot CO_2$.

242. Syn. Natrum carbonicum, Carbonas sodae, einfach-kohlensaures Natron.

Geschichte. War schon den Alten bekannt, die es Nitrum nannten; von Ali Geber wird es als Sal alkali aufgeführt.

Vorkommen. Es wittert an einigen Orten der Erdoberfläche aus, z. B. in Ungarn, Aegypten und Amerika, findet sich in den alkalinischen Mineralwässern und einigen Mineralien, kommt endlich in einigen Pflanzen und in manchen thierischen Säften vor, z. B. im Blute und der Lymphe.

Eigenschaften. Das kohlensaure Natron krystallisirt mit 10 Aequivalenten Wasser ($NaO . CO_2 + 10aq.$) in farb- und geruchlosen, glänzenden, grossen, rhomboïdalen Prismen, die einen alkalischen Geschmack und eben solche Reaction besitzen, an der Luft verwittern, d. h. Krystallwasser verlieren, und in ein feines weisses Pulver zerfallen (Natrum carbonicum siccum seu dilapsum), sich in 2 Theilen kaltem und noch weniger heissem Wasser unter Temperaturerniedrigung lösen, in der Hitze in ihrem Krystallwasser schmelzen, selbes verlieren und ein weisses Pulver zurücklassen, welches wasserfreies kohlensaures Natron ist.

In sehr grossen Dosen wirkt das kohlensaure Natron etwas caustisch, in kleinen hingegen als kräftig auflösendes, säuretilgendes und diuretisches Arzneimittel. Es geht unverändert in den Harn über. Pflanzensaure Natronsalze erscheinen als kohlensaures Natron im Harne.

Es findet sich verunreinigt mit Kochsalz (die mit $NO_5$ neutralisirte Lösung wird durch salpetersaure Silberoxydlösung weiss gefällt), mit schwefelsauren Salzen (weisse Fällung der mit $NO_5$ neutralisirten Lösung durch salpetersauren Baryt), mit unterschwefligsaurem Natron (löst sich dann mit Trübung in Salzsäure) und mit den Salzen der Erzmetalle (farbige Fällung der mit $NO_5$ neutralisirten Flüssigkeit durch Schwefelammonium und Blutlaugensalz).

243. Darstellung. Man erhält das reine kohlensaure Natron durch Auflösen des käuflichen in heissem Wasser und Filtriren der Flüssigkeit, die man alsdann fleissig umrührt, um die Bildung grösserer Krystalle zu verhindern, welche Mutterlauge einschliessen. Beim Erkalten fällt dann das kohlensaure Natron in kleinen Krystallen heraus, die man mit wenig kaltem Wasser wäscht und nochmals umkrystallisirt. Die nun erhaltenen grossen Krystalle sind fast chemisch reines kohlensaures Natron; sie müssen in gut geschlossenen Gefässen aufbewahrt werden.

Sehr rein kann man unsere Verbindung auch durch Glühen eines pflanzensauren Natronsalzes (z. B. des essigsauren Natrons) erhalten.

Anwendung. In der Chemie und Pharmacie als Reagens und zur Darstellung verschiedener Präparate, in der Medicin innerlich als Antacidum, Lithontripticum, Solvens, etc., äusserlich zu Waschungen und Bädern bei Hautkrankheiten.

Die Pharm. austr. und Pharm. boruss. führen es in folgenden Formen an:

### Natrum carbonicum crystallisatum.

Syn. Alkali minerale, Carbonas sodae alcalescens.

Wovon wir oben sprachen.

### Natrum carbonicum siccum.

Syn. Carbonas sodae siccus, Natrum carbonicum dilapsum.

Weisses Pulver, welches in seinen Eigenschaften mit dem krystallisirten kohlensauren Natron übereinkommt, kein Krystallwasser enthält, und erhalten wird, wenn man das krystallisirte Salz an einem warmen Orte zu Pulver zerfallen lässt. Ist an trockenen Orten in gut geschlossenen Gefässen aufzubewahren.

Nebstdem ist noch in der Pharm. boruss. das Natrum carbonicum crudum enthalten.

NB. Brause- und Seitlitzpulver werden unter Weinsteinsäure, der River'sche Trank unter Citronensäure besprochen werden.

---

Soda. Hierunter versteht man das unreine kohlensaure Natron, das 244.
je nach seiner Bereitungsweise und dem Orte der Darstellung verschiedene Namen führt.

Beim Verbrennen von See- und Strandpflanzen (z. B. Salsola, Chenopodium, Fucus, Chorda, Salicornia, Atriplex, Mesembryanthemum, u. dgl.), welches man in eigens dazu bestimmten Gruben vornimmt, bleibt eine zusammengesinterte Masse zurück, die oft sehr wenig, manchmal indess eine bedeutende Menge kohlensauren Natrons enthält. Sie heisst in der Normandie Varec, in Schottland und Irland Kelp, in Spanien Barilla (oder Alicante-Soda), in Frankreich Blanquette, u. dgl., enthält viele Jodverbindungen und ihre Mutterlauge wird zur Abscheidung des Jod benützt.

In einigen Gegenden Ungarns wittert aus dem Boden, namentlich aus dem einiger Seen, die vertrocknen, einfast 90% kohlensaures Natron enthaltendes Salz aus, das man sammelt und durch Krystallisiren reinigt (ungarische Soda). Die ungarische Soda ist die reinste aller natürlichen Sodasorten.

Im Jahre 1773 gelang es zuerst dem französischen Wundarzte Leblanc, Soda künstlich, und zwar aus Kochsalz zu erzeugen. Es ist diess dasjenige Verfahren, welches man noch heutzutage zur Darstellung der Soda benutzt.

Zunächst wird in eigens dazu eingerichteten Oefen Kochsalz mit Schwefelsäure behandelt ($NaCl + HO \cdot SO_3 = NaO \cdot SO_3 + HCl$), die entweichende Salzsäure vom Wasser, welches sich in steinernen Vorlagen befindet, absorbiren gelassen, und das rückständige schwefelsaure Natron mit Kohle und kohlensaurem Kalke versetzt und in einem Flammenofen erhitzt. Es entsteht Schwefelnatrium und Kohlenoxydgas, das letztere verbrennt, das erstere setzt sich mit dem kohlensauren Kalke in kohlensaures Natron und eine im Wasser unlösliche Verbindung von Schwefelcalcium mit Kalk ($3CaS \cdot CaO$) um.

$$NaO \cdot SO_3 + 4C = NaS + 4CO.$$

$$3NaS + 4(CaO \cdot CO_2) = 3(NaO \cdot CO_2) + 3CaS \cdot CaO + CO_2.$$

Die so entstandene Masse ist grau, sehr hart und schlackenartig. Sie wird nun ausgelaugt, die Lauge durch Absetzenlassen und Abgiessen gereinigt, abgedampft, in grosse Krystallisirgefässe gebracht und in der Kälte

der Krystallisation überlassen. Die sich ausscheidenden Krystalle lässt man abtropfen und bringt sie in gut zu schliessende Gefässe.

## Anderthalbfach kohlensaures Natron.

245. Vorkommen. Findet sich an den Ufern der Natronseen, so z. B. in Afrika vorkommen, und heisst in den Sprachen der Eingebornen Trona, in Mexiko, wo es ebenfalls häufig zu finden, Urao.

Eigenschaften. Es krystallisirt in kleinen, durchsichtigen, geruchlosen, alkalisch schmeckenden, nach der Formel $2NaO \cdot 3CO_2 + 4aq.$ zusammengesetzten Prismen, die luftbeständig sind, sich unverändert in kaltem Wasser lösen, in heissem, so wie beim Erhitzen im trockenen Zustande sehr leicht Kohlensäure und Wasser verlieren und $NaO \cdot CO_2$ zurücklassen.

Darstellung. Beim Erkalten der einige Zeit gekochten Lösung des sauren-kohlensauren Natrons scheidet sich dieses Salz aus.

Anwendung erleidet es nur in den Ländern seines Vorkommens.

## Saures kohlensaures Natron: $NaO \cdot CO_2 + HO \cdot CO_2$.

246. Syn. Natrum bicarbonicum, Bicarbonas sodae, Soda aërata, Natrum carbonicum acidulum, zweifach kohlensaures Natron.

Geschichte. Von Valentin Rose zuerst dargestellt.

Vorkommen. In den alkalinischen Säuerlingen.

Eigenschaften. Glänzende, farb- und geruchlose, geschobene vierseitige Tafeln, die einen schwach alkalischen Geschmack besitzen, chemisch rein sehr schwach alkalisch reagiren, luftbeständig sind, sich in 13 Theilen kaltem Wasser unverändert auflösen, mit heissem Wasser in Berührung Kohlensäure abgeben und sich in $1^1/_2$ fach kohlensaures Natron verwandeln, beim Erhitzen Wasser und Kohlensäure verlieren und reines einfach kohlensaures Natron zurücklassen.

Es wirkt säuretilgend, solvirend und diuretisch. Kommt verunreinigt vor mit einfach kohlensaurem Natron (verwittert dann leicht an der Luft, reagirt deutlich alkalisch und gibt mit Aetzsublimatlösung einen rothen Niederschlag), mit Chlornatrium und schwefelsauren Salzen (bekannte Reaction), selten mit den Salzen der Erzmetalle. Es muss in wässeriger Lösung durch Aetzsublimat weiss präcipitirt werden und darf sich beim Zusatze einer Lösung von schwefelsaurer Magnesia nicht trüben.

Darstellung. Dieses Präparat wird, da es in grossen Mengen consummirt wird, in chemischen Fabriken auf die Weise dargestellt, dass man auf einfach kohlensaures Natron (am besten ein Gemenge von 1 Theil krystallisirtem mit 3 Theilen verwittertem), welches sich auf Hurden — in einer eigens dazu bestimmten Kammer — ausgebreitet befindet, Kohlensäuregas einwirken lässt, welches vom kohlensauren Natron unter Wärmeentwicklung aufgenommen wird. Nach Beendigung der Operation wird die Masse mit wenig kaltem Wasser gewaschen, (um das noch vorhandene einfach kohlensaure Natron zu entfernen,) und getrocknet.

Anwendung findet unser Präparat in der Chemie und Pharmacie. In der Medicin wird es innerlich für sich sowohl, als auch als Seidlitz- und Brausepulver, wie als Sodawasser gebraucht. Es macht den Hauptbestandtheil der sogenannten Vichy- oder Bilinerzeltchen (Pastilli bilinenses) aus. Das Sodawasser ist nichts Anderes, als eine Auflösung des sauren kohlensauren Natrons in kohlensäurehaltigem Wasser.

## Salpetersaures Natron: $NaO \cdot NO_5$.

Syn. Natrum nitricum, Nitras sodae, Chilisalpeter, cubischer oder Würfelsalpeter, Perusalpeter, Natronsalpeter. 247.

Geschichte. Im Jahre 1736 von Duhamel dargestellt, 1761 von Marggraf untersucht.

Vorkommen. Findet sich in mächtigen Lagern unter einer Thonschichte in Chili und Peru, woher es in ungeheuern Massen nach Europa gebracht und da gereinigt wird. Es entsteht durch Zersetzung des daselbst in grosser Menge vorkommenden Guanos unter Zutritt der Luft im Beisein des im Boden enthaltenen Natrons.

Eigenschaften. Farb- und geruchlose, durchsichtige, stumpfe Rhomboëder, die dem Würfel nahe stehen, an der Luft feucht werden, einen kühlend bitterlich salzigen Geschmack besitzen, sich in zwei Theilen kaltem und noch weniger heissem Wasser unter Temperaturerniedrigung lösen, in der Hitze schmelzen und beim Erkalten krystallinisch erstarren. In starker Hitze wird der Natronsalpeter unter Abgabe von Sauerstoff zersetzt und es bleibt Natron und salpetrigsaures Natron zurück. In den übrigen Eigenschaften verhält er sich fast wie salpetersaures Kali. Erhitzt man die concentrirten Lösungen dieses Salzes und des kohlensauren Kalis miteinander, so fällt wasserfreies kohlensaures Natron heraus und salpetersaures Kali bleibt gelöst, das man beim Erkalten in Krystallen erhält.

Pharmakodynamisch kommt das salpetersaure Natron mit dem Kalisalpeter überein, nur dass es etwas gelinder wirkt. — Verunreinigt findet es sich meist mit Kochsalz, seltener mit Salzen der schweren Metalle (zu erkennen durch die bekannten Reactionen).

Darstellung. Man erhält es durch wiederholtes Umkrystallisiren des natürlichen Salzes, oder durch Auflösen von kohlensaurem Natron in Salpetersäure, Filtriren, Abdampfen, u. dgl.

Anwendung. In der Chemie, Pharmacie und Technik zur Darstellung der Salpetersäure u. dgl.; in der Heilkunde innerlich in Entzündungskrankheiten, typhösen Fiebern, u. A. m. — Die Pharm. austr. führt unser Präparat auf als

Natrum nitricum depuratum.

Syn. Nitras Sodae depuratus, Nitrum cubicum depuratum, und lässt es durch Umkrystallisiren des käuflichen reinigen.

---

## Neutrales schwefelsaures Natron: $NaO \cdot SO_3$.

Syn. Natrum sulphuricum, Sulphas sodae, Sal mirabile Glauberi, einfach schwefelsaures Natron, Glaubersalz. — Krystallisirt: $NaO \cdot SO_3 + 10aq$. 248.

Geschichte. Im Jahre 1658 von Rudolph Glauber entdeckt.

Vorkommen. Wasserfrei als Glauberit und Thenardit im Mineralreiche. Es findet sich aufgelöst in einigen Mineralwässern, im Meerwasser, in pflanzlichen und thierischen Säften.

Eigenschaften. Das neutrale schwefelsaure Natron krystallisirt mit 10 Aequivalenten Wasser in durchsichtigen, farb- nud geruchlosen, grossen, gestreiften, sechsseitigen Prismen, die sich in zwei Theilen kaltem und noch weniger heissem Wasser unter bedeutender Temperaturerniedrigung lösen, einen kühlend bitterlich salzigen Geschmack besitzen, an der Luft ihr Krystallwasser verlieren und zu einem weissen Pulver zerfallen (Natrum sulphuricum dilapsum). Es schmilzt beim gelinden Erhitzen in

seinem Krystallwasser und verliert letzteres beim stärkeren Erhitzen. Eine concentrirte Glaubersalzlösung setzt bei längerem Erhitzen auf 40° C. rhomboïdale Oktaëder ab, die aus wasserfreiem schwefelsaurem Natron bestehen; lässt man eine solche Lösung ruhig erkalten, so scheiden sich unter 12° C. Krystalle mit 7 Aeq. Wasser ab, rührt man sie hingegen rasch um, so fallen unter Erhöhung der Temperatur nadelförmige Krystalle heraus, die aus $NaO \cdot SO_3$ und $NaO \cdot SO_3 + 10aq.$ bestehen. Das wasserfreie schwefelsaure Natron ist sehr feuerbeständig.

Glaubersalz zählt in die Reihe der antiphlogistischen Purgirmittel, es vermehrt die Secretion auf der Schleimhautfläche des Darmes.

Verunreinigt findet es sich mit den Salzen der Erdmetalle, des Kalkes, der Magnesia und des Ammons (beim Erhitzen desselben mit Kalk entsteht Ammoniakgeruch), welche alle durch die bekannten Reagentien nachgewiesen werden können.

249. Darstellung. Es wird auf sehr verschiedene Weise und bei vielen technischen und chemischen Manipulationen als Nebenprodukt erhalten; so bei der Darstellung der Salzsäure, der Salpetersäure — aus Natronsalpeter und Schwefelsäure —, des Salmiaks — aus schwefelsaurem Ammon und Kochsalz —, bei der Bearbeitung der Kochsalzmutterlauge, des Pfannensteines, u. s. w.

Verfolgen wir hier bloss die Darstellung des Glaubersalzes aus dem Rückstande von der Salpetersäurebereitung. Dieser wird mit kohlensaurem Natron neutralisirt, die Flüssigkeit abgedampft, dem Erkalten überlassen und umgerührt, wodurch kleine Krystalle herausfallen, die man — nachdem sie durch Abtropfen von der Mutterlauge befreit — durch Umkrystallisiren reinigt. Namentlich in der Kälte entstehen sehr grosse Krystalle von Glaubersalz.

Anwendung. In der Medicin innerlich meist als Purgans in folgenden in der Pharm. austr. und Pharm. boruss. enthaltenen Präparaten:

Natrum sulphuricum crystallisatum.

Syn. Wie oben. — Lässt man dieses an trockenen warmen Orten, so zerfällt es in ein weisses Pulver, welches

Natrum sulphuricum siccum vel dilapsum

ist, behufs der Befreiung von etwa noch vorhandenen Krystallen gesiebt wird; ist in geschlossenen Gefässen aufzubewahren.

Dass alle wasserfreien Salze weit kräftiger als die wasserhältigen wirken und diess vom Arzte in Berücksichtigung zu ziehen ist, bedarf kaum der Erwähnung.

Ausser diesen ist noch in der preuss. Pharm. das Natrum sulphuricum crudum enthalten.

---

## Saures schwefelsaures Natron: $NaO \cdot 2SO_3$.

250. Syn. Natrum bisulphuricum.

Eigenschaften. Das wasserhaltige Salz: $NaO \cdot SO_3 + HO \cdot SO_3$ krystallisirt in grossen sechsseitigen Prismen, schmeckt und reagirt stark sauer, wird an der Luft feucht, ist leicht im Wasser löslich und geht bei starker Erhitzung unter Ausgabe von Schwefelsäurehydrat in einfach-schwefelsaures Natron über.

Das wasserfreie Salz krystallisirt ebenfalls, geht bei längerer Berührung mit Wasser in das wasserhaltige über und gibt in der Glühhitze wasserfreie Schwefelsäure aus, wonach einfach schwefelsaures Natron zurückbleibt.

Darstellung. Man erhält das wasserfreie Salz durch Erhitzen gleicher Aequivalente Schwefelsäurehydrats und wasserfreien schwefelsauren Natrons, wobei Wasser unter Schäumen entweicht; fliesst die Masse ruhig, so lässt man erkalten, wo sich dann die Flüssigkeit in eine Krystallmasse verwandelt. Das wasserhältige Salz erhält man durch Verdampfen einer Lösung gleicher Aequivalente Schwefelsäurehydrats und schwefelsauren Natrons.

Anwendung. Nur in der Chemie und meist da nur zur Darstellung der wasserfreien Schwefelsäure.

---

## Unterschwefligsaures Natron: $NaO \cdot S_2O_2 + 5aq$.

Erscheint in grossen, durchsichtigen, geruchlosen, salzig bitterlich schmeckenden Krystallen, die trocken luftbeständig sind, in wässeriger Lösung unter Absetzen von Schwefel an der Luft in schwefelsaures Natron übergehen, in starker Hitze in Schwefelnatrium und schwefelsaures Natron zerfallen, Chlor- und Jodsilber mit Leichtigkeit auflösen, desshalb auch in der Daguerrotypie Anwendung finden. Die Auflösung dieses Salzes wird durch Chlor zersetzt, nimmt letzteres aus allen Körpern auf, in denen es frei enthalten ist, kommt desshalb in der Papierfabrication und Bleicherei in Betracht und unter dem Namen Antichlor im Handel vor. 251.

Man erhält das unterschwefligsaure Natron durch Kochen einer Lösung von schwefligsaurem Natron (erhalten durch Neutralisiren von kohlensaurem Natron mit schwefliger Säure) mit Schwefel und Filtriren der Flüssigkeit, aus der sich beim Erkalten das Salz in Krystallen ausscheidet.

---

## Unterchlorigsaures Natron: $NaO \cdot ClO$.

Ist in der Chlornatronflüssigkeit enthalten, die man auch Eau de Labarraque nennt und durch Einleiten von Chlorgas in eine Lösung von kohlensaurem Natron darstellt $(2NaO \cdot CO_2) + 2Cl = 2CO_2 + NaCl + NaO \cdot ClO$. Sie besteht demnach aus einer Auflösung von unterchlorigsaurem Natron und Chlornatrium in Wasser, wirkt kräftig oxydirend und bleichend und erleidet als Bleichmittel häufig Anwendung. Unter Arsen war auch davon die Rede, indem man durch selbe Arsen- von Antimonflecken unterscheidet.

Die Labarraque'sche Lauge wurde von einigen Pharmakopöen aufgenommen und als desinficirendes, so wie Gegenmittel bei Vergiftungen mit Blausäure und Schwefelwasserstoff, innerlich in Krankheiten mit putridem Charakter, wie auch in chronischen Hautkrankheiten, Scrophulosis, u. dgl. angewendet, durch den Chlorkalk indess ziemlich entbehrlich gemacht.

---

## Phosphorsaures Natron.

Die gewöhnliche Phosphorsäure bildet mit Natron drei Verbindungen, 252.
nämlich das basisch-phosphorsaure Natron $3NaO \cdot {}_cPO_5$, das neutrale $2NaO \cdot HO \cdot {}_cPO_5$ und das saure phosphorsaure Salz $NaO \cdot 2HO \cdot {}_cPO_5$. — Allgemeines Interesse hat nur das

## Neutrale $_c$phosphorsaure Natron.

Syn. Natrum phosphoricum, Phosphas sodae, Sal mirabile perlatum.

Geschichte. 1737 von Hellot im Harne entdeckt, von Haupt Perlsalz genannt, von Marggraf, Klaproth, Scheele, Berzelius und Graham genauer untersucht.

Vorkommen. In einigen Mineralwässern, einigen thierischen und pflanzlichen Säften. — Im Harne findet sich saures $_c$phosphorsaures Natron und ertheilt diesem die Eigenschaft sauer zu reagiren.

Eigenschaften. Das krystallisirte neutrale $_c$phosphorsaure Natron: $2NaO \cdot HO \cdot {}_cPO_5 + 24aq.$ erscheint in schiefen rhombischen Säulen, die farb- und geruchlos sind, einen schwach alkalischen, kühlend salzigen Geschmack besitzen, sich in 4 Theilen kaltem und 2 Theilen heissem Wasser lösen, an der Luft unter Beibehaltung der Krystallform verwittern, in der Hitze in ihrem Krystallwasser schmelzen und selbes fahren lassen. Aus einer heiss gesättigten Lösung dieses Salzes krystallisirt bei 30° C. $2NaO \cdot HO \cdot {}_cPO_5 + 14aq.$ in farblosen Krystallen. Die Lösung des phosphorsauren Natrons erzeugt mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben Niederschlag $3AgO \cdot {}_cPO_5$ und die über dem Niederschlage befindliche Flüssigkeit reagirt von freier Salpetersäure sauer, denn: $2NaO \cdot HO \cdot {}_cPO_5 + 3(AgO \cdot NO_5) = 3AgO \cdot {}_cPO_5 + 2(NaO \cdot NO_5) + HO \cdot NO_5$.

In der Glühhitze verliert das Salz neben dem Krystall- auch das basische Wasser und es bleibt $2NaO \cdot {}_bPO_5$ zurück, das Silbersalpeterlösung weiss fällt.

In grossen Dosen wirkt dieses Salz purgirend, in kleinen diuretisch und solvirend. — Es findet sich öfter verunreinigt mit Chlormetallen (das durch salpetersaure Silberoxydlösung gefällte Pulver ist dann nicht ganz löslich in Salpetersäure), mit schwefelsauren Salzen (die mit HCl versetzte Flüssigkeit wird durch Chlorbaryum präcipitirt) und manchmal auch mit Arsensäure, was der Fall ist, wenn man zu dessen Bereitung arsensäurehaltige Phosphorsäure anwandte (gelber Niederschlag mit Schwefelwasserstoff).

253. Darstellung. Wie wir unter Phosphorsäure auseinandersetzten, erhält man bei Behandlung der gebrannten Knochen mit Schwefelsäure sauren phosphorsauren Kalk in Lösung und sich abscheidenden Gyps.

Versetzt man die Lösung des erstern mit kohlensaurem Natron, so erhält man unter Entweichen von Kohlensäure neutrales phosphorsaures Natron, welches aufgelöst bleibt, und basisch phorphorsauren Kalk, der als weisses Pulver niederfällt.

$$3(CaO \cdot 2HO \cdot {}_cPO_5) + 4(NaO \cdot CO_2) = 4CO_2 + 2(2NaO \cdot HO \cdot {}_cPO_5) + 3CaO \cdot {}_cPO_5 + 4HO.$$

Die durch Filtriren vom phosphorsauren Kalke abfiltrirte Flüssigkeit gibt beim Abdampfen, u. s. f. Krystalle unseres Salzes, welches man aber ganz rein durch Auflösen von kohlensaurem Natron in gewöhnlicher wässeriger Phosphorsäure, Filtriren, Abdampfen, u. dgl. erhält. Am besten und schönsten lassen sich die Krystalle gewinnen, wenn die zu krystallisirende Flüssigkeit etwas kohlensaures Natron enthält. — Neben der chemischen und pharmaceutischen erleidet dieser Körper auch

Anwendung in der Medicin und zwar innerlich sowohl als gelinde purgirendes, als auch auflösendes Mittel.

---

Beim Erhitzen von gleichen Aequivalenten des gewöhnlichen phosphorsauren Natrons und Natronhydrat entsteht das basisch $_c$phosphorsaure Natron, welches beim Erkalten der Flüssigkeit in sechsseitigen Säulen krystallisirt: $3NaO \cdot {}_cPO_5 + 24aq.$, die durch die Kohlensäure der Luft in neutrales phosphorsaures Natron und kohlensaures Natron verwandelt wer-

den, in der Hitze Wasser verlieren und im wasserfreien Zustande feuerbeständig sind.

Das saure $_c$phosphorsaure Natron, welches bekanntlich im Harne vorkommt, entsteht, wenn neutrale $_c$phosphorsaure Natronlösung mit wässeriger Phosphorsäure behandelt wird. In der Kälte krystallisirt es aus der Flüssigkeit in rhombischen Säulen, ist dann nach der Formel: $NaO \cdot 2HO \cdot {}_cPO_5$ zusammengesetzt und hinterlässt nach dem Glühen $NaO \cdot {}_aPO_5$, indem das basische Wasser entweicht.

---

## Neutrales arsensaures Natron: $2NaO \cdot HO \cdot AsO_5$.

Krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur mit 24, bei höherer mit 254.
14 Aequivalenten Krystallwasser ist in beiden Fällen dem entsprechenden $_c$phosphorsaurem Salze isomorph, wirkt als sehr ätzendes Gift und wird erhalten, wenn man heisse Lösungen von kohlensaurem Natron und Arsensäure zusammenmischt; beim Erkalten scheidet sich das Salz in Krystallen aus.

Seine Lösung in destillirtem Wasser (1 gr. auf ℥j Wasser) ist in einigen Pharmacopoeen als Liquor arsenicalis Pearsonii verzeichnet und wird ganz in derselben Weise wie die Fowler'sche Solution angewendet.

---

## Zweifach borsaures Natron: $NaO \cdot 2BoO_3$.

Syn. Natrum biboracicum, Boras sodae, Borax, saures borsaures 255.
Natron.

Geschichte. Wird schon von Plinius als Chrysocolla erwähnt, von Ali Geber als Heilmittel benutzt, von Geoffroy, später von Berzelius untersucht.

Vorkommmen. Dieses Salz findet sich in dem Wasser einiger Seen Thibets, der Tartarei, China's, u. s. w. gelöst, durch dessen Verdampfen es gewonnen und unter dem Namen Tinkal in den Handel gebracht wird.

Eigenschaften. Der reine Borax krystallisirt gewöhnlich in rhombischen Säulen, die nach der Formel $NaO . 2BoO_3 + 10aq.$ zusammengesetzt, ohne Geruch und Farbe, von alkalischer Reaction, von bitterlich süsslich-alkalischem Geschmacke sind, sich in 12 Theilen kaltem und 2 Theilen heissem Wasser lösen, an der Luft etwas Wasser verlieren und sich mit einem weissen Pulver beschlagen, in der Hitze schmelzen und unter Aufblähen ihr ganzes Krystallwasser verlieren und eine weisse, poröse Masse zurücklassen (Borax usta), die in noch stärkerer Hitze zu einem farblosen Glase, dem sogenannten Boraxglase, schmilzt und viele Metalloxyde unter eigenthümlichen Färbungen auflöst.

Eine gesättigte Lösung dieses Salzes setzt um 60° C. regelmässig oktaëdrische Krystalle ab, die nach der Formel $NaO. 2BoO_3 + 5aq.$ zusammengesetzt sind. Dass Boraxlösung in der Hitze durch Säuren unter Ausscheidung der Borsäure gesetzt werde, wurde schon unter Borsäure erwähnt.

Pharmakodynamisch gehört der Borax unter die solvirenden und gelinde harntreibenden Mittel; er geht unverändert in den Harn über; es werden ihm auch die Eigenschaften eines Emmenagogums zugeschrieben.

Er findet sich verunreinigt mit Fett (bräunt sich dann beim Erhitzen), mit Alaun und Glaubersalz (bekannte Reaction auf Schwefelsäure), mit Kochsalz und mit den Salzen der Erzmetalle.

Darstellung. Der aus Asien kommende Tinkal ist mit einer ganz 256.
dünnen Fettschichte überzogen (was zum Zwecke hat, den Borax luftbestän-

dig zu machen); er wurde früher in Venedig gereinigt oder raffinirt, indem man ihn durch ganz verdünnte Natronlauge von der Fettschichte befreite und umkrystallisirte (Borax veneta vel raffinata). Jetzt erhält man ihn meist durch Versetzen einer Sodalösung mit natürlicher Borsäure, wo er dann beim Erkalten krystallisirt und durch Umkrystallisiren gereiniget werden kann.

Anwendung findet der Borax in der Löthrohrprobirkunst (als Boraxperle), ferner in der Chemie, Pharmacie und Technik. In der Heilkunde wird er innerlich sowohl, als auch äusserlich in den folgenden officinellen Präparaten gebraucht.

### Natrum boracicum purum. (Ph. austr. et bor.)

Syn. Natrum boracicum, Boras sodae, Borax depurata seu veneta. — Wird durch Umkrystallisiren des käuflichen erhalten.

### Natrum boracicum ustum. (Ph. austr.)

Syn. Borax usta vel calcinata. — Gewonnen durch so langes Erhitzen des Borax im Tiegel, bis dieser in eine poröse Masse verwandelt ist.

---

Natron und Borsäure bilden noch das neutrale ($NaO.\ BoO_3$) und das vierfach borsaure Natron ($NaO.4BoO_3$), die aber ohne praktisches Interesse sind.

---

## Schwefelnatrium.

257. Natrium und Schwefel bilden mehrere Verbindungen, von denen nur die eine, nämlich das Natriumsulphuret: NaS genauer untersucht ist. Es verhält sich als starke Sulphobase, zerstört organische Substanzen, wird an der Luft und durch Säuren zersetzt, und erhalten, wenn man schwefelsaures Natron mit Kohle glüht. $NaO.\ SO_3 + 2C = NaS + 2CO_2$.

Es macht von dem unter Antimon zu erwähnenden Schlippe'schen Salze den elektropositiven Bestandtheil, d. i. die Sulphobase aus.

---

## Chlornatrium: NaCl.

258. Syn. Natrium chloratum, Sal commune vel culinare, Murias sodae, Kochsalz, salzsaures Natron.

Geschichte. Schon Moses und Homer machen dieses Körpers Erwähnung, der also seit den ältesten Zeiten bekannt ist.

Vorkommen. Kochsalz ist einer der am weitesten verbreiteten Körper. Es findet sich in ungeheuern Lagern in einigen Ländern, in Lagern, die sich meilenweit erstrecken. Das reinste heisst Sal gemmae, Edelsalz, das unreine Steinsalz. In den sogenannten Soolen oder Salzsoolen, ferner im Wasser des Meeres und einiger Seen macht es den Hauptbestandtheil der darin vorkommenden Verbindungen aus. Es findet sich ferner in vielen pflanzlichen und fast allen thierischen Säften. Es ist ein Stoff, ohne dem das thierische Leben nicht möglich wäre.

Eigenschaften. Das Kochsalz krystallisirt in blendend weissen, luftbeständigen, geruchlosen Würfeln, die pyramidenartig zusammenhängen und in ihren Höhlungen Wasser einschliessen, desshalb auf glühende Kohlen

geworfen zerspringen (verknistern) und so des Wassers verlustig gehen; aus Lösungen die Harnstoff oder phosphorsaure Salze enthalten, krystallisirt es in Oktaëdern; es ist in 2,7 Theilen kaltem und eben so viel heissem Wasser unter bedeutender Temperaturerniedrigung löslich, schwer löslich in Alkohol, hat einen rein salzigen Geschmack, schmilzt in der Hitze zu einer farblosen Flüssigkeit, die in noch höherer Temperatur verdampft. Aus einer gesättigten Kochsalzlösung krystalliren in grosser Kälte farblose sechsseitige Tafeln von bedeutender Grösse, die nach der Formel: NaCl + 4aq. zusammengesetzt sind. Das Chlornatrium bildet mit Schwefelsäure und mit Metallchloriden krystallisirbare Verbindungen, wird in der Hitze durch starke Säuren zersetzt, indem Salzsäure entweicht, wie diess unter letzterer schon gelehrt wurde.

Es gehört der Reihe der örtlich-reizenden und solvirenden Mittel an und ist in grösseren Dosen ein Purgans.

Verunreinigt kommt das Kochsalz meist vor mit Chlorcalcium und Chlormagnesium (ein solches wird an der Luft feucht), mit Jodnatrium, manchmal auch mit Brommagnesium, mit schwefelsauren Salzen (lauter bekannte Reactionen) und mit Eisenchlorid (Bläuung mit Blutlaugensalzlösung).

Darstellung. Das natürlich vorkommende Steinsalz wird als sol- 259.
ches entweder in grossen Stücken oder als grobes Pulver in den Handel gebracht. Das sogenannte weisse oder Küchensalz hingegen, wird entweder aus dem Steinsalze durch Umkrystallisiren, oder aus den Salzsoolen gewonnen. Diese werden gradirt, d. h. mittelst Pumpen auf die Gradirhäuser geschafft, die mit Dornen besetzte Wände haben, über welche die Lösung langsam herabfliesst; sie haben den Zweck, die Flüssigkeit wegen der Grösse ihrer Oberfläche rasch zum Verdampfen zu bringen, um so selbe concentrirt zu machen. Die Flüssigkeit wird nun in flachen Gefässen an eigens dazu bestimmten Orten eingedampft; es scheiden sich Anfangs Unreinigkeiten als Schaum aus, den man entfernt, nachher krystallisirt Kochsalz; welches mit Krücken herausgenommen, auf Hürden ausgebreitet und in Trockenstuben getrocknet wird. Am Boden der Pfannen setzt sich der sogenannte Pfannenstein an, der aus Kochsalz, Glaubersalz, Gyps und kohlensaurem Kalke besteht und manchmal zur Darstellung des Glaubersalzes benutzt wird. Die Kochsalzmutterlauge enthält neben Chlornatrium, auch Chlormagnesium, Chlorcalcium, schwefelsaure Magnesia und Glaubersalz, ferner geringe Mengen von Jod- und Bromverbindungen, gibt abgedampft ein gelbes Salz, welches als Dung- oder Viehsalz in den Handel gebracht wird.

An den Meeresküsten gewinnt man Kochsalz, indem man das Meerwasser in den sogenannten Salzgärten verdunsten lässt, wodurch sich Kochsalz ausscheidet, das man entfernt und in mit Stroh bedeckten Haufen einige Zeit an der Luft liegen lässt. Es zerfliessen Chlormagnesium und Chlorcalcium, werden vom Erdboden absorbirt und auf diese Weise das Kochsalz einiger Maassen gereinigt, das man schlüsslich noch trocknet und als Meer- oder Boysalz in den Handel bringt.

Rein erhält man das Kochsalz durch Umkrystallisiren des käuflichen unter Zusatz von etwas kohlensaurem Natron (wodurch Chlormagnesium und Chlorcalcium als kohlensaure Magnesia und kohlensaurer Kalk gefällt werden).

Anwendung. Diese ist nur zu bekannt, als dass wir ihrer hier Erwähnung thun sollten. Nur ist zu bemerken, dass das Kochsalz in der Heilkunde innerlich und äusserlich gebraucht wird, und zwar bei Lungenblutflüssen, Hautleiden, Scropheln, chronischen Entzündungen, u. dgl.

260. Bromnatrium: NaBr und Jodnatrium: NaJ finden sich im Meerwasser und einigen Soolen. Sie krystallisiren bei gewöhnlicher Temperatur mit 4 Aequivalenten Wasser in Säulen, bei 30° C. wasserfrei in Würfeln sind im Wasser und Weingeist leicht löslich und werden wie die entsprechenden Kaliumverbindungen dargestellt.

---

## Reactionen.

Die Natriumverbindungen sind meist krystallisirbar, im Wasser löslich, färben die Löthrohr- und Weingeistflamme gelb und werden nur durch antimonsaures Kali und zwar weiss gefällt (antimonsaures Natron).

---

## 3. Ammonium.

$H_4N = Am = 18.$

261. Geschichte. Von Berzelius, Pontin und Seebeck zuerst auf galvanischem Wege als Ammoniumamalgam erhalten.

Vorkommen. Es ist im freien Zustandn nirgends zu finden und auch nicht bekannt. In Verbindung mit Chlor, also als Salmiak, findet es sich im Schweisse und Miste der Kameele, in einigen andern thierischen Säften und als Anflug in vulkanischen Gegenden; als salpetersaures Ammoniumoxyd in der atmosphärischen Luft nach Gewittern, als Schwefelammonium in der Luft, so sich in Cloaken befindet.

Eigenschafteu. Das Ammoniumamalgam ist eine metallglänzende, weiche Masse, die in der Kälte fest und dunkelgrau wird und ausserhalb des Bereiches des galvanischen Stromes in Quecksilber, Ammoniak und Wasserstoff zerfällt ($HgH_4N = Hg + H_3N + H$).

Das Ammonium verhält sich ganz wie die Alkalimetalle, zeigt auch metallische Natur, daher wird es jetzt fast allgemein unter dieser Classe der Metalle abgehandelt.

Darstellung. Man erhält das Ammoniumamalgam, indem man in ein Gefäss concentrirte Chlorammoniumlösung und etwas Quecksilber bringt, in erstere den positiven, in letzteres den negativen Pol der galvanischen Säule taucht. Es wird hierbei Ammoniumamalgam und Quecksilberchlorid gebildet, denn: $AmCl + 2Hg = HgAm + HgCl$.

---

### Ammoniumoxyd: AmO.

Syn. Ammon.

Ist nicht im freien Zustande, sondern nur mit Säuren in Verbindung bekannt; es zerfällt bei Zersetzung der Ammonsalze in Ammoniak und Wasser: denn: $H_4NO = H_3N + HO$.

Es ist eine starke Base und wird von Einigen präformirt in der Ammoniakflüssigkeit angenommen.

---

### Ammonsalze.

Anderthalbfach-kohlensaures Ammon: $2(AmO \cdot 3CO_2$.

262. Syn. Ammonium sesquicarbonicum, Ammonium carbonicum siccum, Alkali volatile siccum, Carbonas ammoniae alkalinus, englisches Riechsalz, trockenes flüchtiges Laugensalz, kohlensaures Ammoniak.

Geschichte. War schon dem Raymund Lullus im 13. und dem Basilius Valentinus im 15. Jahrhunderte bekannt.

Vorkommen. Findet sich an solchen Orten wo stickstoffhältige organische Substanzen faulen, entsteht also bei der Fäulniss des Harnes, der eiweissartigen Körper, u. dgl. Auch resultirt es aus der trockenen Destillation stickstoffhältiger Körper.

Eigenschaften. Weisse, harte, halbdurchscheinende Masse von fasrig-krystallinischem Gefüge, ammoniakalischem Geruche, beissend-alkalischem Geschmacke und alkalischer Reaction. Verliert an der Luft Ammoniak und Wasser [$2(2AmO \cdot 3CO_2) = (H_3N + HO) + 3(AmO, 2CO_2)$], bedeckt sich mit einem weissen aus saurem kohlensaurem Ammon bestehenden Pulver, ist in drei Theilen kaltem und einem Theile heissen Wassers löslich und in der Hitze ohne Rückstand flüchtig. Die wässerige Lösung wird durch Weingeist weiss gefällt, welcher Niederschlag aus saurem kohlensaurem Ammon besteht und früher Offa Helmontii genannt wurde.

Das im Handel vorkommende — auch officinelle — Sal cornu cervi ist anderthalbfach-kohlensaures Ammon mit brenzlichem Oele verunreinigt, es ist ein krystallinisches Pulver von schmutzig gelber, manchmal brauner Farbe, und verhält sich — von dem brenzlichen Oele abgesehen — sonst ganz wie das reine Salz.

Das anderhalb-kohlensaure Ammon verhält sich fast eben so in pharmakodynamischer und toxischer Hinsichr wie das Aetzammoniak, nur dass es etwas gelinder wirkt als dieses.

Das arzneilich verwendete Salz muss von den oben angegebenen Eigenschaften sein, sich in der Hitze ohne Rückstand verflüchtigen, frei von schwefelsauren Salzen und Chlorverbindungen, wie auch frei von den Verbindungen der Erzmetalle sein. (Alle Verunreinigungen lassen sich durch die schon oft angeführten Reactionen erkennen.)

Darstellurg. Man erhält das reine Salz durch Erhitzen von koh- 263.
lensaurem Kalk (geschlämmter Kreide) mit Chlorammonium (Salmiak) in Sublimirgefässen; es entweicht Kohlensäure und Ammoniak, es sublimirt anderthalb kohlensaures Ammon und es bleibt Chlorcalcium zurück, denn: $3(CaO \cdot CO_2) + 3AmCl = H_3N + HO + (2AmO \cdot 3CO_2) + 3CaCl$.

Das Hirschhornsalz wird als Nebenproduct bei der trockenen Destillatiou stickstoffhältiger Körper, z. B. der Knochen, des Hirschhorns, u. dgl. gewonnen und theils als solches, theils in wässeriger Lösung als Spiritus cornu cervi in den Handel gebracht.

Beide Präparate müssen in gut geschlossenen Gefässen aufbewahrt werden.

Anwendung erleidet dieses Präparat in der Heilkunde als flüchtiges Reizmittel, als Diaphoreticum, manchmal als Antidot. Man gebraucht es innerlich und äusserlich, z. B. bei Ohnmachten als Riechmittel. Der Chemie und Pharmacie dient es als Reagens und zur Darstellung verschiedener Präparate.

Die Pharm. austr. und Pharm. boruss. führen das kohlensaure Ammon an als:

Ammonium carbonicum siccum,

von dem schon die Rede war.

Ammonium carbonicum solutum.

Syn. Carbonas ammoniae solutus, Liquor ammonii carbonici, Spiritus salis ammoniaci aquosus.

Erhält man durch Auflösen von 1 Theil des Vorigen in 4 Theilen de-

stillirtem Wasser. Farblose Flüssigkeit von den Eigenschaften des festen Salzes.

Ammonium carbonicum pyrooleosum. (Pharm. boruss.)

Syn. Sal cornu cervi. Wovon oben die Rede war.

Ammonium carbonicum pyro-oleosum solutum.

Syn. Spiritus cornu cervi rectificatus, Carbonas ammoniae pyro-oleosus solutas, Liquor ammonii carbonici pyro-oleosi.

Ist wie schon oben erwähnt die Auflösung von Hirschhornsalz im Wasser, stellt im reinen Zustande eine durchsichtige, gelbliche, ammoniakalisch-empyreumatisch riechende Flüssigkeit von 1,060 specifischem Gewichte dar, die sich in der Hitze ohne Rückstand verflüchtigt.

Zum medicinischen Gebrauche muss der käufliche Hirschhorngeist einer Destillation unterworfen werden.

---

264. Treten Ammoniakgas und Kohlensäuregas zusammen, so verbinden sie sich zu einem weissen pulverförmigen Körper, der nach der Formel $H_3N \cdot CO_2$ zusammengesetzt ist, bei Berührung mit Wasser sich in kohlensaures Ammon verwandelt ($H_3N \cdot CO_2 + HO = H_4NO \cdot CO_2$) und von Einigen als die Verbindung von Ammon mit einer eigenthümlichen Säure, der Carbaminsäure ($C_2H_3NO_4$) betrachtet wird.

Saures kohlensaures Ammon: ($AmO \cdot CO_2 + HO \cdot CO_2$). Entsteht, wenn anderthalb-kohlensaures Ammon der Luft ausgesetzt wird, oder wenn man in eine Lösung des letztern Kohlensäuregas hineinleitet, oder wenn man eine solche Lösung mit Weingeist vermischt (Offa Helmontii). Es findet sich auch im Guano.

---

## Salpetersaures Ammon: $AmO \cdot NO_5$.

265. Syn. Nitrum flammans, salpetersaures Ammoniak.

Vorkommen. Es findet sich — meist neben Salpeter — an allen jenen Orten, wo stickstoffhältige organische Substanzen faulen, kommt ferner in der atmosphärischen Luft nach Gewittern vor.

Eigenschaften. Lange, glänzende, farb- und geruchlose sechsseitige Säulen, die einen kühlend scharf bittern Geschmack besitzen, sich leicht im Wasser, und zwar unter bedeutender Temperaturerniedrigung lösen, an der Luft feucht werden und in der Hitze in Stickstoffoxydul und Wasser zerfallen, wie diess unter Stickstoffoxydul auseinandergesetzt wurde. — Es gehört in die Klasse der harntreibenden Mittel.

Darstellung. Durch Auflösen von anderhalbfach kohlensaurem Ammon in verdünnter Salpetersäure, vorsichtiges Abdampfen und Krystallisirenlassen der Lösung.

Anwendung erleidet dieses Salz zur Darstellung des Stickoxyduls und zur Erzeugung einer niedrigen Temperatur.

---

## Schwefelsaures Ammon: $AmO \cdot SO_3$.

266. Syn. Schwefelsaures Ammoniak.

Vorkommen. In geringer Menge in Verbindung mit schwefelsaurer Thonerde als Ammoniakalaun.

Eigenschaften. Farb- und geruchlose doppelt sechsseitige Pyra-

miden, die scharf salzig schmecken, in 2 Theilen kaltem und weniger heissem Wasser löslich sind, gegen 140° C. schmelzen und in stärkerer Hitze zersetzt werden, indem schwefligsaures Ammon, Ammoniak, Wasser und Stickstoff entstehen.

Trockenes Ammoniakgas und Schwefelsäuredampf verbinden sich zu einem weissen, pulverförmigen Körper, der aus Ammoniak und Schwefelsäure besteht ($H_3N \cdot SO_3$), längere Zeit in Berührung mit Wasser in schwefelsaures Ammon übergeht und von Einigen als die Verbindung von Ammon mit Sulphaminsäure angesehen wird.

Darstellung. Man erhält das schwefelsaure Ammon häufig als Nebenproduct bei verschiedenen chemisch-technischen Manipulationen. Rein erhält man es durch Auflösen von kohlensaurem Ammon in verdünnter Schwefelsäure, Filtriren und Abdampfen.

Anwendung. Zur Darstellung des Salmiaks, des Alauns, u. dgl.

---

## Phosphorsaures Ammon.

Es existiren drei Verbindungen der Phosphorsäure mit Ammon, nämlich das basische ($3AmO \cdot {}_cPO_5$), das neutrale ($2AmO \cdot HO \cdot {}_cPO_5$) und das saure phosphorsaure Ammon ($AmO \cdot 2HO \cdot {}_cPO_5$), von denen das erstere schwerlöslich ist, das zweite in grossen Krystallen erscheint und an der Luft zersetzt wird, das dritte in luftbeständigen Oktaëdern krystallisirt.

---

## Phosphorsaures Natron-Ammon: $NaO \cdot AmO \cdot HO \cdot {}_cPO_5$.

Syn. Sal microcosmicum, Sal fusibile urinae, Phosphorsalz. 267.

Vorkommen. In ziemlicher Menge im Harne des Menschen und der Fleischfresser.

Eigenschaften. Es erscheint in farb- und geruchlosen Krystallen, die nach der Formel $NaO \cdot AmO \cdot HO \cdot {}_cPO_5 + 8aq.$ zusammengesetzt sind, in der Hitze schmelzen, ihr Krystallwasser verlieren, in noch stärkerer Hitze des basischen Wassers und des Ammons verlustig gehen und so metaphosphorsaures Natron: $NaO \cdot {}_aPO_5$ zurücklassen, welches man zu Löthrohrversuchen verwendet, da viele Metallverbindungen diesem Salze vor dem Löthrohre verschiedene Farben ertheilen.

Darstellung. Durch Auflösen von Salmiak und gewöhnlichem phosphorsaurem Natron in heissem Wasser. Bei Erkalten der Flüssigkeit scheiden sich Krystalle dieses Salzes aus.

$$2AmCl + 2NaO \cdot HO \cdot {}_cPO_5 = 2NaCl + 2AmO \cdot HO \cdot {}_cPO_5.$$

---

## Arsensaures Ammon.

Arsensäure und Ammon bilden drei Verbindungen, nämlich ein basisches ($3AmO \cdot AsO_5$), ein neutrales ($2AmO \cdot HO . AsO_5$) und ein saures Salz ($AmO \cdot 2HO \cdot AsO_5$), von denen das erstere schwerlöslich ist, das zweite sich in einigen Pharmacopoeen in wässeriger Lösung als Solutio arsenicalis Bietti (die gewöhnlich in einer Drachme einen Gran des Salzes enthält) findet.

---

## Schwefelammonium.

268. Ammonium und Schwefel bilden folgende Verbindungen, die sich sämmtlich als Sulphobasen verhalten.

| | |
|---|---|
| Ammoniumsulphuret | AmS. |
| Ammoniumbisulphuret | $AmS_2$. |
| Ammoniumtersulphuret | $AmS_3$. |
| Ammoniumtetrasulphuret | $AmS_4$. |
| Ammoniumquinquiessulphuret | $AmS_5$. |
| Ammoniumseptiessulphuret | $AmS_7$. |

Praktisches Interesse hat das

### Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium: AmS · HS.

Syn. Ammonium hydrosulphuratum, Ammoniumsulphhydrat, schlechthin Schwefelammonium genannt.

Vorkommen. Es findet sich in der Luft der Cloaken und ist zum grossen Theile die Ursache des scharfen Geruches derselben.

Eigenschaften. Erscheint wasserfrei in sehr flüchtigen, farblosen Blättchen, in Auflösung hingegen als farblose, stark hepatisch-ammoniakalisch riechende Flüssigkeit, die alkalisch reagirt, eckelhaft und scharf ammoniakalisch schmeckt, an der Luft Sauerstoff aufnimmt, sich gelb färbt, indem höhere Schweflungsstufen des Ammoniums entstehen, endlich bei fortgesetzter Einwirkung von Sauerstoff Schwefel abscheidet und zuletzt nur Ammoniak enthält.

($H_4NS \cdot HS + O_2 = H_3N + 2HO + S_2$). — Die Flüssigkeit löst Schwefel in grosser Menge auf, lässt sich mit Wasser mischen, und gibt mit der entsprechenden Quantität Ammoniakflüssigkeit versetzt Einfach-Schwefelammonium, denn: $AmS \cdot HS + H_3N = 2AmS$.

Es gehört in die Classe der scharf narkotischen Gifte.

Enthält es freies Ammoniak, so entsteht durch die Lösung der schwefelsauren Magnesia eine Trübung, enthält es Mehrfach-Schwefelammonium, so hat es eine gelbe Farbe und gibt mit Salzsäure versetzt einen gelblichweissen Niederschlag (Schwefelmilch).

269. Darstellung. Man erhält das Ammoniumsulphhydrat durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Ammoniakflüssigkeit, was so lange vorgenommen wird, bis die Flüssigkeit durch die Lösung der schwefelsauren Magnesia nicht mehr getrübt wird. ($H_3N + 2HS = H_4NS + HS$.) — Ist stets in kleinen, gut geschlossenen Gefässen an kühlen Orten aufzubewahren.

Anwendung. Als Reagens auf die Verbindungen der Erzmetalle, die dadurch oft in sehr verschiedenen Farben präcipitirt werden. Arzneilich wurde früher — in einigen Ländern noch jetzt — angewendet der

### Spiritus Beguini.

Syn. Hepar sulphuris volatile, Liquor fumans Boylii, flüchtige Schwefelleber. — Besteht aus einem veränderlichen Gemenge von Ammoniumsulphhydrat, Ammoniakflüssigkeit und Mehrfach-Schwefelammonium.

Geschichte. 1608 von Beguin entdeckt, 1636 von Boyle beschrieben; seine Zusammensetzung wurde 1796 von Bertholet studirt.

Eigenschaften. Röthlich gelbe, ölartige, an der Luft rauchende Flüssigkeit, vom Geruche, Geschmacke und der Reaction der vorigen Verbindung, wird an der Luft ebenso verändert und hat dieselbe Wirkung.

Darstellung. Durch Destillation von Salmiak, Aetzkalk und Schwefel.

Anwendung fand dieses Mittel bei Diabetes, in der Gicht, u. dgl. in ganz kleinen Dosen.

Das beste Gegenmittel bei Vergiftungen mit Schwefelammonium ist Chlorkalk oder auch Chlorwasser, ferner erweisen sich kalte Begiessungen und schwarzer Kaffee als ganz vortrefflich.

---

## Chlorammonium: AmCl.

Syn. Ammonium chloratum, Murias ammoniae, Sal ammoniacum, Salmiak, salzsaures Ammoniak. 270.

Geschichte. Der Salmiak scheint schon den Alten bekannt gewesen zu sein; er erhielt seinen Namen vom Tempel des Jupiter Ammon, in dessen Nähe er gefunden wurde. Ali Geber beschreibt seine Darstellung und Boyle macht zu Ende des 17. Jahrhnnderts die Gewinnung aus gefaultem Harne bekannt.

Vorkommen. In vulkanischen Gegenden als Anflug sowohl, als in ganzen Massen in Höhlungen und Spalten, ferner im Kameelmiste und Kameelschweisse und in einigen thierischen Flüssigkeiten, so z. B. im Magensafte.

Eigenschaften. Der Salmiak krystallisirt sowohl in Würfeln, als auch in zu biegsamen Nadeln an einander gereihten Oktaëdern, die etwas durchscheinend sind, keinen Geruch, aber einen beissend stechenden Geschmack besitzen, sich in 2,7 Theilen kaltem und gleichen Theilen heissem Wasser, unter bedeutender Temperaturerniedrigung, wie auch in geringer Menge im Weingeiste lösen, in der Hitze unverändert sublimiren (Salmiakblumen), luftbeständig sind und sich schwierig pulvern lassen. Der im Handel vorkommende Salmiak erscheint in Broden oder in Zuckerhutformen und hat ein faserig krystallinisches Gefüge.

Salmiak verbindet sich mit Metallchloriden zu Chlordoppelsalzen, deren wir einige werden später kennen lernen, und mit wasserfreier Schwefelsäure.

Er gehört zu den erregend solvirenden Mitteln, wirkt auch expectorirend, diaphoretisch und etwas diuretisch.

Verunreinigt findet er sich mit brenzlichem Oele und Eisenchlorid (ist gelb oder bräunlich gefärbt), mit Kochsalz, Glaubersalz und Salzen der Erzmetalle (verflüchtiget sich beim Erhitzen nicht ohne Rückstand).

Darstellung. Man erhält den Salmiak, indem man entweder die bei der trockenen Destillation stickstoffhaltiger Substanzen gewonnene Flüssigkeit, oder den gefaulten und destillirten Harn – welch beide sehr viel kohlensaures Ammon enthalten — mit Salzsäure neutralisirt. Der in dem Harne vorkommende Harnstoff geht nämlich bei der Fäulniss in kohlensaures Ammon über. 271.

Man zersetzt auch die Flüssigkeiten mit Gyps oder Eisenvitriol oder Schwefelsäure, dampft ein, trennt sie von dem in beiden erstern Fällen entstehenden Niederschlage und versetzt mit Kochsalz, wodurch — durch Wechselzersetzung — Chlorammonium und schwefelsaures Natron entstehen, welch letzteres sich während des Eindampfens zum grossen Theile ausscheidet. Die Flüssigkeit setzt beim ferneren Verdampfen Salmiak in Krystallen ab, die man durch Sublimation reinigt.

$$AmO \cdot CO_2 + HCl = AmCl + HO + CO_2.$$
$$AmO \cdot CO_2 + CaO \cdot SO_3 = AmO \cdot SO_3 + CaO \cdot CO_2.$$
$$AmO \cdot SO_3 + NaCl = AmCl + NaO \cdot SO_3.$$

Anwendung findet der Salmiak in der Chemie, Pharmacie und Technik; in der Heilkunde innerlich bei Rheumatismen, Arthritis, acuten Exanthemen, zur Resorption von Exsudaten, u. dgl. äusserlich zu Fomenten, Einspritzungen, u. A. m.

Die Pharm. austr. und Pharm. boruss. führen ihn in folgenden Formen an:

### Ammonium chloratum crudum.

Syn. Sal ammoniacum crudum, Ammonium muriaticum crudum, Murias ammoniae, käuflicher Salmiak.

Ist der im Handel vorkommende Salmiak, dessen Eigenschaften schon oben angegeben wurden. Zu medicinischen und vielen chemischen Zwecken muss er jedoch gereiniget werden, was dadurch geschieht, dass man ihm in heissem destillirtem Wasser auflöst und die Lösung filtrirt; beim Erkalten scheidet sich in Krystallen aus:

### Ammonium chloratum depuratum.

Syn. Sal ammoniacum depuratum, Flores salis ammoniaci simplices, Murias ammoniae purus, Ammonium muriaticum depuratum, gereinigter Salmiak.

Dieses Präparat sei frei von fremden Salzen und brenzlichem Oele.

---

## Jodammonium: AmJ.

272. Krystallisirt in Würfeln, die farb- und geruchlos sind, an der Luft zerfliessen und sich dabei allmälig zersetzen, in Wasser und Weingeist löslich und bei Abschluss der Luft sublimirbar sind. Der Wirkung nach kommt das Jodammonium so ziemlich mit dem Jodkalium überein, ist ein in der Heilkunde sehr entbehrliches Präparat, wird indess von einigen Aerzten bei Drüsengeschwülsten und Hydarthrus angewendet.

Man erhält es durch Auflösen von kohlensaurem Ammon in wässeriger Jodwasserstoffsäure, Abdampfen, u. dgl. Die Krystalle — oder wenn man bis zur Trockniss eindampfte das Pulver — sind in gut geschlossenen Gefässen aufzubewahren.

---

## Reactionen.

Die Ammoniumverbindungen werden in der Hitze zersetzt, geben beim Erhitzen mit Kali, Natron, Kalk, u. dgl. starken Basen Ammoniakgeruch und werden durch eine Auflösung von Platinchlorid gelb gefällt, welcher Niederschlag ($AmCl + PtCl_2$) sehr schwer löslich im Wasser, unlöslich im Weingeiste ist und beim Glühen metallisches Platin hinterlässt.

Weinsteinsäure fällt reines oder kohlensaures Ammon weiss, krystallinisch (saures weinsteinsaures Ammon).

---

## 4. **Lithium.**

Li = 6,5.

273. Geschichte. Dieses Metall wurde von Artvedson im Jahre 1817 entdeckt, von Davy im Jahre 1818 galvanisch aus dem Oxydhydrate abgeschieden. (Der Name Lithium kommt von λιθεἰος, steinern, wegen des ausschliesslichen Vorkommens im Mineralreiche.)

Vorkommen. Es findet sich meistens als kieselsaures oder phosphorsaures Salz im Lepidolith, Triphyllin, Ambligonit, Spodumen und Petalit. Als kohlensaures Salz in einigen Mineralwässern.

Lithium ist silberweiss, oxydirt sich an der Luft, schmilzt bei 180° C., ist schweissbar, zersetzt das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, jedoch ohne Feuererscheinung, verbrennt im erhitzten Zustande im Sauerstoffe, im Chlorgase, im Schwefel-, Brom- und Joddampfe, bei 180° C. auch an der Luft. Es wurde erst in der neuesten Zeit in grösseren Mengen durch galvanische Zersetzung des schmelzenden Chlorlithiums erhalten.

---

## Lithiumverbindungen.

Lithiumoxyd: LiO. — Syn. Lithion. Wasserfrei noch nicht, wohl aber als Hydrat $LiO \cdot HO$ — analog dem Kalihydrate — dargestellt; ist eine weisse, an der Luft trocken bleibende, im Wasser schwer lösliche, geschmolzene Masse, die in der Hitze Platintiegel angreift.

Kohlensaures Lithion: $LiO \cdot CO_2$. Ein nur in sehr grossen Mengen Wassers lösliches weisses Pulver, das man durch doppelte Zersetzung aus LiCl und $KaO \cdot CO_2$ erhält; es verliert beim Glühen Kohlensäure.

Schwefelsaures Lithion: $LiO \cdot SO_3$. Krystallisirt in Tafeln, die nach $LiO \cdot SO_3 + aq.$ zusammengesetzt und leicht im Wasser und Weingeist löslich sind; werden durch Auflösen von $LiO \cdot CO_2$ in Schwefelsäure erhalten.

Salpetersaures Lithion: $LiO \cdot NO_5$. Zerfliessliches, in Wasser und Weingeist lösliches Salz, das durch Auflösen von $LiO \cdot CO_2$ in Salpetersäure, u. dgl. erhalten wird.

Chlorlithium: LiCl. — Farblose, sehr zerfliessliche Hexaëder, die in Wasser und Alkohol löslich sind und den Ausgangspunkt zur Darstellung aller Lithiumverbindungen bilden.

---

Lithiumsalze werden durch kohlensaure Alkalien, beim Kochen auch durch phosphorsaures Natron weiss gefällt, ertheilen der Löthrohr-, wie auch der Weingeistflamme eine purpurrothe Färbung.

---

## 5. **Baryum.**

Ba = 68,5.

Syn. Schwererdemetall. 274.

Geschichte. Wurde im Jahre 1808 von H. Davy auf galvanischem Wege aus der Baryterde erhalten. — Dieses Metall erhielt seinen Namen von βαρύς, schwer, weil es sich, sowie alle seine Verbindungen, durch ein bedeutendes specifisches Gewicht auszeichnet.

Vorkommen. Nur in Verbindung mit andern Körpern, so als Schwerspath (schwefelsaurer Baryt) und als Witherit (kohlensaurer Baryt).

Eigenschaften. Silberweisses, in der Rothglühhitze schmelzendes Metall, welches bei gewöhnlicher Temperatur, jedoch ohne Feuererscheinung, Wasser zersetzt, und in concentrirter Schwefelsäure untersinkt.

Man erhält das Baryum entweder durch galvanische Zersetzung der Baryterde oder durch Glühen von Baryterde im Kaliumdampfe. — Alle

Baryumverbindungen — mit Ausnahme des schwefelsauren Barytes — sind giftig.

---

### Baryumoxyd: BaO.

Syn. Baryt, Baryterde, Schwererde.

Geschichte. 1774 von Scheele und Gahn entdeckt.

Vorkommen. Dieses wurde unter Baryum besprochen.

Eigenschaften. Amorphe, grauweisse Masse, ohne Geruch, von ätzendem Geschmacke, erhitzt sich mit Wasser in Berührung gebracht bedeutend, zerfällt zu Pulver, welches Barythydrat ist, ist eines der heftigsten ätzenden Gifte, ist sehr feuerbeständig und im stärksten Ofenfeuer unschmelzbar.

Darstellung. Man erhält die reine Baryterde am besten durch Glühen des jodsauren Baryumoxydes (nach Otto) in einer Porcellanretorte, minder leicht durch Glühen des salpetersauren Baryts.

$BaO \cdot JO_5 = BaO + J + O_5 \cdot - BaO \cdot NO_5 = BaO + NO_2 + O_3.$

---

### Baryumhyperoxyd: $BaO_2$.

Weisses Pulver, welches in der Hitze oder durch Behandlung mit Säuren Sauerstoff abgibt, sich in Baryumoxyd verwandelt, und zur Darstellung des activen Sauerstoffes und des Wasserstoffhyperoxydes verwendet wird.

Es bildet mit Wasser ein nach der Formel: $BaO_2 + 6aq.$ zusammengesetztes Hydrat und wird durch Erhitzen von reinem Baryt im Sauerstoffstrome erhalten.

---

## Barytsalze.

### Baryumoxydhydrat: BaO · HO.

275. Syn. Baryta caustica, Terra ponderosa caustica, Aetzbaryt, Barythydrat.

Eigenschaften. Weisses Pulver, geruchlos, von stark alkalischem Geschmacke und eben solcher Reaction, ist in 200 Theilen kaltem und 20 Theilen warmem Wasser löslich, zieht an der Luft begierig Kohlensäure an, verwandelt sich in kohlensauren Baryt und gehört zu den ätzenden Giften.

Der Aetzbaryt schmilzt in starker Hitze und erstarrt beim Erkalten krystallinisch, verbindet sich mit Wasser zu einem nach der Formel: $BaO \cdot HO + 8\ aq.$ zusammengesetzten, in farblosen Krystallen erscheinenden Hydrate, welches sich in 20 Theilen kaltem und 3 Theilen heissem Wasser zu einer farblosen Flüssigkeit (Barytwasser) auflöst, die sehr begierig Kohlensäure anzieht, daher in gut verschliessbaren Gefässen aufbewahrt werden muss.

In der Hitze schmelzen die Krystalle in ihrem Krystallwasser, welches sie entlassen; es bleibt also Barythydrat zurück.

Darstellung. Der schwefelsaure Baryt wird im feingepulverten Zustande mit Kohle innig gemengt und geglüht. Das entstandene Schwefelbaryum mit kochendem Wasser aus dem Glührückstande ausgezogen und mit Kupferoxyd gekocht.

$BaO \cdot SO_3 + 4\,C = BaS + 4\,CO.$
$HO + BaS + CuO = BaO \cdot HO + CuS.$

Die vom Niederschlage (Schwefelkupfer) getrennte Flüssigkeit wird entweder als Barytwasser verwendet, oder zum Krystallisiren gebracht, oder bis zur Trockniss abgedampft.

Anwendung. Nur in der Chemie in Auflösung als Reagens.

---

### Kohlensaurer Baryt: $BaO \cdot CO_2$.

Geschichte. 1783 von Withering analysirt. 276.

Vorkommen. In England als Witherit, den man als Rattengift gebraucht.

Eigenschaften und Darstellung. Weisses, geruch- und geschmackloses, in 4300 Theilen kaltem Wasser lösliches Pulver, welches in der Weissglühhitze Kohlensäure verliert und durch Fällen einer Chlorbaryumlösung mit kohlensaurem Kali oder Natron erhalten wird.

$$BaCl + KaO \cdot CO_2 = BaO \cdot CO_2 + KaCl.$$

Anwendung. Als Reagens und Trennungsmittel in der analytischen Chemie.

---

### Salpetersaures Baryt: $BaO \cdot NO_5$.

Syn. Baryta nitrica, Terra ponderosa nitrica.

Eigenschaften. Farb- und geruchlose, luftbeständige Oktaëder, bittersalzigen Geschmackes, in 12 Theilen kaltem und 3 Theilen heissem Wasser löslich, in der Hitze schmelzend, werden in stärkerer Hitze unter Sauerstoffabgabe in salpetrigsauren Baryt verwandelt, der in der Glühhitze zersetzt wird, indem salpetrige Säure entweicht und Baryt zurückbleibt. Aus der wässerigen Lösung wird der salpetersaure Baryt durch Salpetersäure oder Salzsäure als krystallinisches Pulver ausgefällt, da er in derartigen Flüssigkeiten sehr schwer löslich ist. Er ist, wie alle übrigen Barytsalze — das schwefelsaure ausgenommen — in grössern Dosen ein ätzendes Gift, in kleiner Gabe hingegen ein erregend-solvirendes Mittel. Mit brennbaren Körpern erhitzt, gibt er wie alle salpetersauren Salze an jene Sauerstoff ab, was — wenn das Gemenge in einen glühenden Tiegel geworfen wird — unter der Erscheinung des Verpuffens geschieht, ertheilt der Weingeistflamme eine grüne Färbung, wird desshalb in der Feuerwerkerei zu Grünfeuern verwendet.

Darstellung. Entweder durch Neutralisiren des kohlensauren Baryts mit Salpetersäure, oder durch Zersetzung des Schwefelbaryums mit dieser Säure, Filtriren und Abdampfen der Lösung.

$BaO \cdot CO_2 + NO_5 = BaO \cdot NO_5 + CO_2.$
$BaS + HO + NO_5 = BaO \cdot NO_5 + HS.$

Anwendung. In der Chemie als Reagens und zur Darstellung einiger Barytverbindungen, in der Feuerwerkerei zu obangeführten Zwecken.

---

### Schwefelsaurer Baryt: $BaO \cdot SO_3$.

Syn. Terra ponderosa sulphurica, Schwerspath. 277.

Geschichte. 1775 von Gahn analysirt.

Vorkommen. In grosser Menge im Mineralreiche, theils in geschobenen vierseitigen Tafeln krystallisirt, theils in faserigen Massen; er wird bergmännisch gewonnen.

Eigenschaften. Im reinen Zustande ein weisses, geruch- und geschmackloses, im Wasser, in verdünnten und kalten concentrirten Säuren unlösliches, in heisser concentrirter Schwefelsäure lösliches Pulver, aus welcher Lösung beim Erkalten sich das Salz: $BaO \cdot SO_3 + HO \cdot SO_3$ abscheidet, das durch Wasser im neutralen schwefelsauren Baryt und Schwefelsäurehydrat zerfällt Der aus kalten Lösungen präcipitirte schwefelsaure Baryt ist so fein, dass er durch das Filter geht, wird aber beim Erhitzen der Flüssigkeit krystallinisch und lässt sich dann ganz und gar durch Filtriren von der letztern trennen. Dieses Krystallinischwerden wird auch durch Säuren erzielt.

Mit kohlensaurem Kali oder Natron geglüht geht er in kohlensauren Baryt (was auch durch Kochen des schwefelsauren Barytes mit den Lösungen der kohlensauren Alkalien geschieht), mit Kohle stark geglüht, in Schwefelbaryum über.

Darstellung. Rein durch Vermischen der Lösung eines Barytsalzes oder einer sonst löslichen Baryumverbindung mit Schwefelsäure oder der Lösung eines schwefelsauren Salzes, im letzteren Falle mit Hülfe der Wärme, um den Niederschlag krystallinisch, somit von der Flüssigkeit trennbar zu machen.

Anwendung. Zur Darstellung der Barytverbindungen, wie auch als Malerfarbe.

---

## Schwefelbaryum.

278. Mit Gewissheit sind zwei Verbindungen des Baryums mit Schwefel bekannt, nämlich das Baryumsulphuret: $BaS$ und das Baryumquinquiessulphuret: $BaS_5$. Nebst diesen existirt auch noch eine Verbindung von Baryumsulphuret mit Schwefelwasserstoff, das Baryumsulphhydrat: $BaS \cdot HS$.

Das Baryumsulphuret ist ein weisses, geruchloses, im Wasser lösliches Pulver, welches ätzend giftig wirkt, alkalisch reagirt, einen ätzend-hepatischen Geschmack besitzt und an der Luft, besonders in wässeriger Lösung, in kohlensauren Baryt übergeht. Mit wenig Wasser behandelt geht es in Baryumsulphhydrat und Baryt über, in einer grossen Menge Wassers ist es dagegen ohne Veränderung löslich, mit Wasser längere Zeit gekocht gibt es krystallisirbare Baryumoxysulphurete.

Darstellung. Man erhält das Baryumsulphuret, welches zur Gewinnung aller übrigen Baryumverbindungen benutzt wird, durch starkes Glühen eines innigen Gemenges von fein gepulvertem schwefelsaurem Baryt mit Kohle (zu welchem Behufe man den fein pulverisirten Schwerspath mit Kohlenpulver und Roggenmehl mischt, daraus mittelst etwas Wasser oder Oel Kugeln formt, die mit Kohlenpulver bestreut in einem Tiegel in einem gut ziehenden Ofen geglüht werden), und Behandlung des gepulverten aus mit Kohle gemengtem Baryumsulphuret bestehenden Glührückstandes mit luftfreiem Wasser, im Falle man eine Auflösung der Verbindung wünscht, wie eine solche zur Darstellung der übrigen Baryumverbindungen erforderlich ist. $BaO \cdot SO_3 + C_4 = BaS + 4\,CO$.

Durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in Barytwasser erhält man Baryumsulphhydrat, denn $BaO + 2\,HS = BaS \cdot HS + HO$. Von der

Anwendung des in Frage stehenden Körpers war schon hinlänglich die Rede.

Baryumquinquiessulphuret entsteht bei Digestion der Lösung des Einfach-Schwefelbaryums mit Schwefelblumen, oder durch Auflösen von

Schwefel in Barytwasser mit Hülfe der Wärme. Im letztern Falle entsteht auch unterschwefligsaurer Baryt. $3BaO + 12S = 2BaS_5 + BaO \cdot S_2O_2$.

## Chlorbaryum: BaCl.

Syn. Baryum chloratum, Baryta muriatica, Terra ponderosa salita. 279.

Geschichte. 1775 von Scheele entdeckt.

Eigenschaften. Dieser Körper erscheint im reinen Zustande in farb- und geruchlosen, luftbeständigen, verschobenen vierseitigen Tafeln, die einen eckelhaft salzig-bittern Geschmack besitzen, sich in $2\frac{1}{2}$ Theilen kaltem und $1\frac{1}{2}$ Theilen heissem Wasser und fast unmerklich in Alkohol lösen, bei 100° C. ihr Krystallwasser verlieren und im wasserfreien Zustande feuerbeständig sind. Aus der wässerigen Lösung fällt durch concentrirte Salzsäure Chlorbaryum als krystallinisches Pulver nieder. Enthalten die Krystalle Chlorstrontium oder Chlorcalcium, so werden sie an der Luft feucht, und bringt man sie mit Alkohol in Berührung, so verbrennt selber, angezündet, mit rother Farbe, wegen seines Gehaltes an aus dem Salze aufgenommenem Chlorstrontium. Zu medicinischen und chemischen Zwecken muss das Salz nicht allein von eben erwähnten Verunreinigungen, sondern auch von schweren Metallverbindungen frei sein, die sich durch Blutlaugensalz und Schwefelwasserstoff nachweisen lassen.

In geringer Dose gehört das Barymchlorid zu den erregend solvirenden, auch etwas diuretisch wirkenden Mitteln, in grosser Gabe zu den ätzenden Giften. Bei Vergiftungen haben sich Lösungen schwefelsaurer Alkalisalze und des Bittersalzes (nach vorher gereichtem Brechmittel) bewährt, weil hierdurch das lösliche Chlorbaryum in unlöslichen schwefelsauren Baryt verwandelt wird.

Darstellung. Wenn man zur Lösung des Baryumsulphurets Salzsäure setzt, die Flüssigkeit nach vollständigem Entweichen des Schwefelwasserstoffes filtrirt, abdampft, u. s. f., so erhält man Krystalle von Chlorbaryum, die man durch Umkrystallisiren reinigt. — $BaS + HCl = BaCl + HS$. —

Anwendung. Meist als Reagens auf schwefelsaure Salze oder Schwefelsäure, (jetzt sehr selten) in der Medicin innerlich als Solvens bei Scrophulosis, Struma, Tumor albus, Anomalien der Menstruation, chronischen Exanthemen, u. dgl.

## Reactionen.

Die löslichen Barytverbindungen geben im concentrirten Zustande mit Kali- oder Natronlauge einen weissen krystallinischen, im Wasser löslichen Niederschlag (Barythydrat), mit kohlensauren Alkalien einen weissen, im Wasser unlöslichen Niederschlag (kohlensaurer Baryt), ebenso werden sie durch Schwefelsäure oder lösliche schwefelsaure Salze gefällt ($BaO \cdot SO_3$). Kieselfluorwasserstoffsäure erzeugt einen krystallinischen, schweren ($BaFl + SiFl_3$), chromsaures Kali einen gelben ($BaO \cdot CrO_3$), gewöhnliches phosphorsaures Natron einen weissen ($2BaO \cdot HO \cdot {}_cPO_5$) und oxalsaures Ammon einen weissen Niederschlag (oxalsaurer Baryt), der in Salpetersäure und Salzsäure löslich ist. Die Weingeist- und die Löthrohrflamme — sonderlich die innere — werden durch Baryumverbindungen gelblich-grün gefärbt. 280.

## 6. Strontium.

$Sr = 43{,}8$.

281. Geschichte. Im Jahre 1808 von H. Davy galvanisch aus seinem Oxyde abgeschieden. — Die Namen Strontium, Strontian, u. dgl. kommen vom englischen Dorfe Strontion, dem ersten Fundorte des Strontianits.

Vorkommen. Nur in Verbindung mit andern Körpern, so als schwefelsaures Strontiumoxyd im Cölestin, als kohlensaures Strontiumoxyd im Stontianit, der sich auch in einigen Mineralwässern aufgelöst befindet.

Das Strontium ist ein silberweisses, dem Baryum ähnliches Metall, welches ebenso wie Baryum erhalten wird, nur dass man natürlich Statt Baryterde Strontianerde anwendet.

---

Die Verbindungen des Strontiums mit Sauerstoff sind: das Strontiumoxyd: $SrO$ und das Strontiumhyperoxyd: $SrO_2$.

### Strontiumoxyd.

Syn. Strontian, Strontianerde.

Geschichte. Crawford unterschied zuerst im Jahre 1790 den kohlensauren Strontian vom kohlensauren Baryt und vermuthete darin eine neue Erde, welche Vermuthung 1793 Hope und Klaproth bestätigten.

Eigenschaften. Die Strontianerde ist ein weisses, geruchloses, ätzend schmeckendes Pulver, welches an der Luft Feuchtigkeit und Kohlensäure anzieht, im Wasser fast in eben dem Maasse wie die Baryterde sich auflöst, feuerbeständig ist und nicht giftig wirken soll. Sie verbindet sich mit Säuren und bildet die, theils löslichen, theils unlöslichen Strontiansalze, die farblos sind, wenn die Säure farblos war.

Darstellung. Durch Glühen des salpetersauren Strontians oder auch der jodsauren Verbindung, ganz so wie es unter Baryt gesagt wurde.

---

## Strontiansalze.

### Strontiumoxydhydrat: $SrO \cdot HO$.

Syn. Strontianhydrat, Strontiana caustica.

Eigenschaften. Weisses, dem Barythydrate sehr ähnliches Pulver, welches aus der heissen saturirten Lösung als $SrO \cdot HO + 8aq.$ krystallisirt. Die Krystalle verlieren in der Wärme ihr Krystallwasser.

Darstellung. Durch Kochen von Schwefelstrontiumlösung, die man sich ganz so wie die analoge Schwefelbaryumlösung bereitet, mit Kupferoxyd.

---

### Kohlensaurer Strontian: $SrO \cdot CO_2$.

282. Geschichte und Vorkommen. Siehe Strontium und Strontian.

Eigenschaften. Weisses, geruch- und geschmackloses Pulver, das beim Glühen der Kohlensäure verlustig geht, sich kaum im Wasser löst, etwas leichter in solchem jedoch, welches Kohlensäure enthält.

Darstellung. Aus den löslichen Strontiansalzen durch Zersetzung mittelst kohlensauren Alkalien, also ganz auf dieselbe Weise wie der kohlensaure Baryt.

---

## Salpetersaurer Strontian: $SrO \cdot NO_5$.

Eigenschaften. Farb- und geruchlose, bitterlich salzig schmeckende Oktaëder, die sich in 5 Theilen kalten und weniger als dem gleichen Gewichte heissen Wassers lösen, an der Luft feucht werden und mit brennbaren Körpern (Schwefel, Kohle, u. dgl.) gemengt und angezündet mit intensiv rother Flamme verbrennen. Bei niederer Temperatur krystallisirt dieses Salz mit 5 Aequivalenten Krystallwasser.

Darstellung. Durch Zersetzung des Schwefelstrontiums mit Salpetersäure, ganz analog der salpetersauren Baryterde.

Anwendung. Zumeist in der Feuerwerkerei zur Darstellung der Rothfeuer, die gewöhnlich aus salpetersaurem Strontian, Schwefel, Kohle und chlorsaurem Kali bestehen.

---

## Schwefelsaurer Strontian: $SrO \cdot SO_3$.

Vorkommen. Siehe unter Strontium.

Eigenschaften. Weisses, geruch- und geschmackloses im Wasser in äusserst geringer Menge lösliches Pulver, das beim Glühen mit Kohle in Schwefelstrontium, beim Kochen mit kohlensauren Alkalien in kohlensauren Strontian verwandelt wird und sich in Kochsalzlösung langsam, aber vollständig auflöst.

Darstellung. Durch Zersetzung eines löslichen Strontiansalzes mit der Lösung eines schwefelsauren Alkali.

---

## Schwefelstrontium: SrS

und Strontiumsulphhydrat: $SrS \cdot HS$ entsprechen in ihren meisten Eigenschaften den analogen Baryumverbindungen und werden ganz wie diese dargestellt, nur dass man natürlich Statt schwefelsaurem Baryt schwefelsauren Strontian anwendet. 283.

---

## Chlorstrontium: SrCl.

Syn. Strontiana muriatica.

Eigenschaften. Krystallisirt aus der wässerigen Lösung mit 6 Aequivalenten Krystallwasser in Prismen, die geruchlos sind, einen eckelhaft bitter-salzigen Geschmack besitzen, an der Luft zerfliessen und sich in $^3/_4$ Theilen kalten und in jeder beliebigen Menge heissen Wassers, wie auch in Weingeist lösen, welch letztere Solution entzündet, mit rother Flamme verbrennt.

Darstellung. Durch Zersetzung der Lösung des Schwefelstrontiums mit Salzsäure, Filtriren, Abdampfen, u. s. f.

Die Krystalle müssen in gut geschlossenen Gefässen aufbewahrt werden.

---

## Reactionen.

Der Löthrohrflamme — die löslichen auch der Weingeistflamme — ertheilen die Strontiumverbindungen eine intensiv carminrothe Farbe.

In wässeriger Lösung werden sie durch ätzende Alkalien — aber nur im concentrirten Zustande — weiss (Strontianhydrat, löslich im Wasser), durch kohlensaure Alkalien ebenso ($SrO \cdot CO_2$), durch Kieselfluss-

säure und chromsaures Kali gar nicht gefällt. Oxalsaures Ammon erzeugt einen weissen, in Salpeter-, wie in Salzsäure löslichen Niederschlag (oxalsaurer Strontian). Schwefelsäure, sowie schwefelsaure Salze fällen weiss ($SrO \cdot SO_3$), die Lösung des schwefelsauren Kalkes fällt ebenso, welcher Niederschlag von Kochsalzlösung vollständig aufgenommen wird.

---

## 7. Calcium.

Ca = 20.

284. Syn. Kalkerdemetall.

Geschichte. 1808 von Seebeck als Amalgam und von H. Davy im isolirten Zustande erhalten. In der neuesten Zeit haben Bunsen und Matthiessen es galvanisch aus dem Chlorcalcium abgeschieden und seine Eigenschaften studirt.

Vorkommen. Nur in Verbindung mit andern Körpern. Manche dieser Verbindungen gehören zu den in der Natur am weitesten verbreiteten Körpern, wie wir das unten auseinandersetzen werden.

Eigenschaften. Hellgelbes, hämmerbares Metall, von 1,57 specifischem Gewichte, an trockener Luft beständig, an feuchter wird es oxydirt, zersetzt bei gewöhnlicher Temperatur Wasser und Säuren, schmilzt in der Rothglühhitze und verbrennt, an der Luft erhitzt, zu Kalk. Im erhitzten Zustande verbrennt es auch im Dampfe des Schwefels, des Broms, des Jods, im Chlorgase und glanzvoll im Sauerstoffgase.

Darstellung. Siehe unter Geschichte.

---

Die Sauerstoffverbindungen des Calciums sind denen des Baryums und Strontiums analog.

### Calciumoxyd: CaO.

285. Syn. Calcium oxydatum, Calcaria seu, Calx viva, pura, usta vel caustica, Aetzkalk, Kalkerde.

Geschichte. Ist seit den ältesten Zeiten bekannt, wurde schon von Hippokrates als Heilmittel angewandt, von Black 1756 von dem Kalksteine unterschieden und von Davy 1808 in seine Bestandtheile zerlegt.

Vorkommen. Niemals im freien Zustande, sondern stets in Verbindung mit andern Körpern, von welchen Verbindungen weiter unten die Rede sein wird.

Eigenschaften. Weisse, feste Masse, ohne Geruch, von scharfem Geschmacke, alkalischer Reaction und 2,3 specifischem Gewichte, unschmelzbar im Ofenfeuer, kann erst zwischen den Polen einer sehr starken galvanischen Batterie oder vor dem Knallgasgebläse geschmolzen werden, ist in 700 kaltem, noch schwieriger in heissem Wasser löslich. An der Luft zieht der gebrannte Kalk Feuchtigkeit und Kohlensäure an und verwandelt sich in ein weisses aus basisch-kohlensaurem Kalke ($CaO \cdot CO_2 + CaO \cdot HO$) bestehendes Pulver. Mit Wasser in Berührung verwandelt sich der Aetzkalk unter sehr bedeutender Erhöhung der Temperatur und Entwicklung kalkhaltiger Wasserdämpfe in ein weisses voluminöses Pulver; Kalkhydrat: $CaO \cdot HO$, gelöschter Kalk, Calx extincta; wendet man so viel Wasser an, dass dieses mit dem Kalkhydrate einen Brei bildet, so erhält man den Kalkbrei, bei Anwendung einer noch grösseren Menge Wassers die Kalkmilch; eine Auflösung von Kalkhydrat im Wasser

heisst Kalkwasser, es nimmt begierig aus der Luft Kohlensäure auf und lässt kohlensauren Kalk als weisses Pulver fallen. Der Aetzkalk ist auch in Zuckerlösungen auflöslich, und zwar in um so bedeutenderer Menge, je concentrirter die Zuckerlösung ist; an der Luft zersetzt sich die Lösung und es scheidet sich daraus kohlensaurer Kalk in Krystallen aus.

In grosser Dose gehört der Aetzkalk zu den Aetzmitteln; bei Vergiftungen damit sind organische Säuren (Essig, Citronensäure, u. A.) und Oelmixturen die besten Andidota.

Verunreinigt findet sich der Aetzkalk mit kohlensaurem Kali (vom Glühen des Kalksteins mit Kohle herrührend) und kohlensaurem Kalke (Aufbrausen mit Säuren), mit Thonerde und Kieselsäure, mit Eisenoxyd und Manganoxyd, welche Körper bei der Behandlung des Kalkes mit Essigsäure ungelöst zurückbleiben. Ein zu sehr verunreinigter Kalk darf weder zu chemischen, noch zu medicinischen Zwecken verwendet werden. — Es ist noch zu erwähnen, dass man solchen Kalk, der sich leicht löschen lässt, mithin weniger fremde Beimengungen enthält, fetten Kalk nennt, zum Unterschiede vom magern Kalke, von welchem das Gegentheil gilt.

Darstellung. Chemisch rein erhält man den Aetzkalk durch Glü- 286.
hen des reinen kohlensauren Kalkes, was so lange geschieht, bis eine Probe mit Säuren nicht mehr aufbraust. — Der Kalk wird im Grossen durch Glühen des Kalksteines zwischen Kohlen in den Kalköfen erhalten (Kalkbrennen). Der Kalkstein ist kohlensaurer Kalk, er verliert in der Hitze die Kohlensäure, es bleibt somit Aetzkalk zurück. Enthält der Kalkstein zu viel Kieselsäure und Thonerde, so muss er vorsichtig geglüht werden, da beim starken Glühen sich eine glasartige Verbindung von Kalk, Kieselsäure und Thonerde bildet, die das Löschen des Kalkes sehr beschränkt. Ein solcher zu stark geglühte Kalk führt den Namen todtgebrannter Kalk.

Mannigfaltige Anwendung findet der Aetzkalk in der Chemie, Pharmacie und Technik; in der Medicin äusserlich als Aetzmittel, als Antisepticum, Adstringens, bei chronischen Exanthemen, Aftergebilden, stinkenden Geschwüren, Verbrennungen, u. A. m., innerlich als Kalkwasser als Antacidum, Antispasmodicum, Adstringens und Lithontripticum.

Die Pharm. Austr. und Pharm. boruss. führen ihn in folgenden Formen an:

### Aqua calcis.

Syn. Aqua calcariae. — Wird erhalten, indem man frisch ausgeglühten Kalk mit Wasser ablöscht, den entstandenen Kalkbrei mit viel Wasser mischt und in einem gut geschlossenen Gefässe stehen lässt. Beim Gebrauche wird die klare Flüssigkeit abgegossen. Es ist am besten das erste Kalkwasser ganz zu entfernen, weil es die im Aetzkalke enthaltenen löslichen Salze aufgenommen hat, und das rückständige Kalkhydrat mit einer neuen Quantität destillirten Wassers zu übergiessen. — Farb- und geruchlose Flüssigkeit von alkalisch schrumpfendem Geschmacke und eben solcher Reaction, zieht an der Luft Kohlensäure an, bedeckt sich mit einem irisirenden, aus Kalkcarbonat bestehenden Häutchen, das nach einiger Zeit zu Boden fällt. Verdampft man Kalkwasser im Vacuo, so krystallisirt Kalkhydrat in kleinen durchsichtigen Würfeln.

### Calcaria caustica.

Wovon schon oben die Rede war. —

## Kalksalze.

### Neutraler kohlensaurer Kalk: $CaO \cdot CO_2$.

287. Syn. Einfach kohlensaurer Kalk, kohlensaure Kalkerde.

Geschichte. War schon den Alten bekannt; Black ermittelte zu Ende des vorigen Jahrhunderts seine Zusammensetzung.

Vorkommen. Der einfach-kohlensaure Kalk — schlechthin kohlensaurer Kalk genannt — findet sich sehr weit verbreitet und oft in ungeheuren Mengen in der Natur. Im Mineralreiche kommt er theils krystallisirt, theils krystallinisch, theils amorph vor, im Pflanzen- und Thierreiche hat man ihn in eben denselben Formen gefunden.

Amorph findet sich kohlensaurer Kalk in der Kreide, im Bergmehl, im Kalktuff, im Kalksteine, im Oolith, in einigen pflanzlichen und thierischen Substanzen, so z. B. in den Knochen. Krystallinischer kohlensaurer Kalk sind die Tropfsteine und der Marmor, krystallisirter kohlensaurer Kalk sind der Kalkspath, der in stumpfen Rhomboëdern krystallisirt und am schönsten und reinsten als isländischer Doppelspath vorkommt, und der in geraden rhombischen Säulen krystallisirende Arragonit. In Concrementen, thierischer, wie pflanzlicher Natur findet sich der kohlensaure Kalk häufig.

Eigenschaften. Der künstlich dargestellte, reine kohlensaure Kalk ist ein weisses, geruch- und geschmackloses, im Wasser fast unlösliches Pulver, welches jedoch von kohlensäurehaltigem Wasser in ziemlicher Menge aufgenommen wird, indem es sich in den im Wasser löslichen doppelt-kohlensauren Kalk verwandelt, an der Luft unverändert bleibt, in der Glühhitze Kohlensäure verliert, in einer zugeschmolzenen Glasröhre hingegen ohne Veränderung geschmolzen werden kann und beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Wie jedes kohlensaure Salz verliert er bei Behandlung mit Säuren die Kohlensäure unter Aufbrausen, ist auch in einigen Säuren löslich, z. B. in Salzsäure und in Salpetersäure.

Seinen pharmakodynamischen Beziehungen nach gehört der kohlensaure Kalk zu den Antacidis.

288. Darstellung. Durch Fällung eines löslichen Kalksalzes mit einem kohlensauren Alkali; wendet man hierbei kalte Lösung an, so zeigt das resultirende Pulver Rhomboëder, also Kalkspathform, bei Anwendung kochender Lösungen erhält man ebenfalls ein weisses Pulver, das aber unter dem Mikroskope die Arragonitform zeigt. Minder rein wird der kohlensaure Kalk durch Schlämmen der Kreide, durch Präpariren der Austerschaalen, u. dgl. erhalten. — Der reinste natürlich vorkommende kohlensaure Kalk ist der carrarische Marmor.

Anwendung. Neben einer häufigen chemischen und pharmaceutischen, wie auch einer sehr häufigen technischen, findet der kohlensaure Kalk in der Medicin innerlich Anwendung zumeist als Antacidum.

Die Pharm. austr. führt unsere Verbindung in folgenden zwei Formen an:

#### Calcaria carbonica cruda.

Syn. Creta alba, Kreide.

#### Calcaria carbonica depurata.

Syn. Creta depurata vel elutriata, geschlämmte Kreide.

Ist von den in der gemeinen Kreide enthaltenen löslichen Verbindungen, so wie von Thon- und Kieselerde zum grössten Theile befreites Kalkcarbonat.

## Schwefelsaurer Kalk: $CaO \cdot SO_3$.

Syn. Calcaria sulphurica, Gypsum. 289.

Vorkommen. In allen drei Naturreichen, hauptsächlich aber im Mineralreiche, wo er theils krystallisirt, theils krystallinisch, sowie faserig und körnig vorkommt. Der wasserfreie schwefelsaure Kalk findet sich als Anhydrit, der wasserhaltige als Marienglas oder Fraueneis, als Gypsspath, Alabaster, Fasergyps, u. dgl. Er kommt ferner in vielen Wässern — namentlich Brunnenwässern — aufgelöst vor.

Eigenschaften. Der wasserhaltige Gyps erscheint im reinen Zustande in farb-, geruch- und geschmacklosen, luftbeständigen Krystallen, deren Formel: $CaO \cdot SO_3 + 2aq.$ ist. In der Hitze verlieren die Krystalle ihr Krystallwasser und liefern so wasserfreien Gyps (gebrannten Gyps), der gepulvert und mit Wasser angerührt einen steifen, bald fest werdenden Brei gibt, den man mannigfaltig verwendet. Bei 35° C. wird 1 Theil Gyps von 393 Theilen Wasser vollständig aufgenommen, bei höherer sowohl, als bei niederer Temperatur ist die Löslichkeit eine geringere. Die Lösung des schwefelsauren Kalkes im Wasser ist farblos, von bitterlichem Geschmacke und dient als Reagens. In Säuren ist der Gyps in grösserer Menge löslich als im Wasser. — Wird das Entwässern (Brennen) des Gypses bei zu hoher Temperatur vorgenommen, so sintert er zusammen, gibt mit Wasser nicht mehr den erwähnten Brei und heisst dann todtgebrannt. In grosser Hitze schmilzt er und erstarrt beim Erkalten krystallinisch.

Darstellung. Für die meisten Benutzungen ist der natürlich vorkommende Gyps hinreichend rein; man entwässert ihn in eigenen Oefen und mahlt den erhaltenen wasserfreien Gyps auf eigens dazu bestimmten Mühlen. Will man aber gerade chemisch reinen Gyps darstellen, so geschieht diess durch Vermischen der Lösungen von Chlorcalcium mit schwefelsaurem Natron, er fällt dann als voluminöser weisser Niederschlag heraus, der aus mikroskopischen vierseitigen Prismen besteht.

$$CaCl + NaO \cdot SO_3 + 2HO = (CaO \cdot SO_3 + 2aq.) + NaCl.$$

Anwendung findet der Gyps in der Chemie und Pharmacie als Reagens, zur Darstellung von Präparaten, u. dgl., ferner in der Technik und Heilkunde, in welch letzterer er als sogenannter Gypsverband bei Knochenbrüchen eine Rolle spielt.

---

## Salpetersaurer Kalk: $CaO . NO_5$.

Findet sich an allen jenen Orten, wo stickstoffhaltige organische 290.
Substanzen auf kalkhältigem Boden faulen und kommt häufig als Verunreinigung des Salpeters vor.

Im wasserfreien Zustande ist er eine weisse, an der Luft zerfliessliche krystallinische Masse, die beim Kochen mit Kalkhydrat unlöslichen basisch-salpetersauren Kalk bildet, beim Verdampfen der Lösung im Vacuo über Schwefelsäure Krystalle mit 6 Aequivalenten Krystallwasser gibt und in der Hitze so zersetzt wird, dass Kalk zurückbleibt, Sauerstoff und Stickoxyd entweichen.

Wird durch Auflösen von kohlensaurem Kalke in verdünnter Salpetersäure und Abdampfeu der Lösung bis zur Trockenheit erhalten.

---

## Phosphorsaurer Kalk.

Die $_cPhosphorsäure$ bildet mit dem Kalke drei Salze, nämlich

das basische: $3CaO \cdot {}_cPO_5$,

das neutrale: $2CaO \cdot HO \cdot {}_cPO_5$,

und das saure: $CaO \cdot 2HO \cdot {}_cPO_5$.

### Basisch-phosphorsaurer Kalk.

Syn. Knochenerde.

Geschichte. 1769 von Scheele in den Knochen entdeckt.

Vorkommen. In den Knochen, Knorpeln, dem weissen Hundekothe, dem Apatit, Phosphorit, u. dgl.

Eigenschaften. Weisses, geruch- und geschmackloses, im Wasser unlösliches, in Salpetersäure, Salzsäure, Essigsäure, Milchsäure, Phosphorsäure, u. dgl., zu saurem-phosphorsaurem Kalk und dem Kalksalze der betreffenden Säure lösliches Pulver, welches von Schwefelsäure unter Abscheidung von Gyps zu saurem-phosphorsaurem Kalke aufgelöst wird, in der Hitze schmilzt und beim Erkalten zu einer porzellanartigen Masse erstarrt. Pharmakodynamisch gehört der basisch-phosphorsaure Kalk in die Reihe der säuretilgenden Mittel.

Darstellung. Durch Fällen einer Lösung von saurem phosphorsaurem Kalk mit überschüssigem Ammoniak, oder durch Fällung von Chlorcalciumlösung mit basisch-phosphorsaurem Natron.

Die Knochenerde ist das Pulver der weissgebrannten Knochen und enthält neben phosphorsaurem Kalk auch kohlensauren Kalk und einige andere Salze.

Anwendung. Zur Darstellung des Phosphors, der Phosphorsäure, als Antacidum bei Acidum primarum viarum, u. dgl.

### Neutraler phosphorsaurer Kalk.

291. Syn. Calcaria phosphorica (der Pharm. austr.).

Vorkommen. In einigen thierischen Concrementen, so in den Nieren des Störs als Belungenstein.

Eigenschaften. Weisses, geruch- und geschmackloses, im Wasser unlösliches Pulver, welches sich zu Säuren, so wie pharmakodynamisch wie das vorige Salz verhält. Erscheint auch mit 4 Aequivalenten Wasser krystallisirt, welche Krystalle schwer in Essigsäure löslich sind und entstehen, wenn man eine mit Essigsäure versetzte Lösung von phosphorsaurem Natron mit Chlorcalcium versetzt.

Darstellung. Nach der Pharm. austr. durch Vermischen der Lösungen von Chlorcalcium mit neutralem phosphorsaurem Natron, Sammeln, Aussüssen und Trocknen des Niederschlags.

Anwendung. In der Heilkunde als säuretilgende Mittel.

### Saurer phosphorsaurer Kalk.

Krystallisirt in kleinen Blättern, die farb- und geruchlos sind, sauer schmecken und ebenso reagiren, sich im Wasser sehr leicht lösen, an der Luft feucht werden und zerfliessen, in der Glühhitze sich in metaphosphorsauren Kalk verwandeln, indem sie das basische Wasser fahren lassen.

Diese Verbindung wird erhalten, wenn man basisch-phosphorsauren Kalk mit Säuren behandelt und die Flüssigkeit stark eindampft; beim Erkalten scheiden sich Blättchen aus.

$$(3CaO \cdot {}_cPO_5) + 2(HO \cdot SO_3) = 2(CaO \cdot SO_3) + (CaO \cdot 2HO \cdot {}_cPC_5).$$

---

### Unterchlorigsaurer Kalk: $CaO \cdot ClO$.

292. Im Gemenge mit Chlorcalcium und Kalkhydrat führt er den Namen Chlorkalk.

Syn. Calcaria chlorata, hypochlorosa vel oxymuriatica, Tennant's Bleichpulver, Bleichkalk.

Geschichte. 1798 von Tennant in Glasgow dargestellt und zum Bleichen von Baumwollenzeugen verwendet.

Eigenschaften. Weisses, nach Chlor riechendes Pulver, von alkalisch-bitterm, etwas adstringirendem Geschmacke, im Wasser zum Theile löslich, indem sich unterchlorigsaurer Kalk und Chlorcalcium lösen und Kalkhydrat zurückbleibt; die Lösung reagirt alkalisch, ist meist gelb gefärbt und zerstört Riech- und Farbstoffe in höherem Grade als der trockene Chlorkalk, der an der Luft Feuchtigkeit und Kohlensäure anzieht, unterchlorige Säure und damit auch seine Bleichkraft verliert. Ebenso geht er des Bleichvermögens durch langes Aufbewahren, wie auch dann verlustig, wenn er dem Lichte ausgesetzt wird. Die wässerige Lösung des Chlorkalkes entwickelt mit einigen Oxyden, z. B. Kupferoxyd, Quecksilberoxyd, wie Hyperoxyden, z. B. Manganhyperoxyd, erhitzt Sauerstoffgas und es entsteht neben Chlorcalcium chlorsaurer Kalk. Uebergiesst man Chlorkalk oder dessen Lösung mit einer Säure, z. B. Schwefelsäure, so entweicht sämmtliches darin enthaltenes Chlor und es entsteht ein Kalksalz, also in unserem Falle schwefelsaurer Kalk, denn: $(CaO \cdot ClO + CaCl) + 2SO_3 = 2Cl + 2(CaO \cdot SO_3)$.

Der Chlorkalk gehört zu den antiseptischen, in grossen Dosen zu den ätzenden, in kleinen zu den adstringirenden Mitteln.

Er findet sich im Handel mit sehr verschiedenem Chlorgehalte, demnach es von Wichtigkeit ist, selben auf den Chlorgehalt zu prüfen. Dieses Verfahren, welches man Chlorimetrie nennt, gründet sich auf die Eigenschaft des Chlorkalkes das schwefelsaure Eisenoxydul in schwefelsaures Eisenoxyd $(Fe_2O_3 \cdot 3SO_3)$ zu verwandeln. — Will man den Chlorkalk prüfen, so zerrührt man eine bestimmte Gewichtsmenge desselben mit destillirtem Wasser und gibt die milchige Flüssigkeit in eine graduirte Röhre (Burette); anderseits löst man ein gewisses Gewicht vom schwefelsauren Eisenoxydul in destillirtem Wasser und etwas Schwefelsäure auf und setzt zu letzterer Lösung so lange aus der Burette Chlorkalkflüssigkeit, bis eine Probe mit der Lösung des rothen Blutlaugensalzes nicht mehr einen blauen, sondern einen braunen Niederschlag gibt, was — wie unter Eisen erläutert werden wird — die vollständige Umwandlung des Eisenoxyduls in Eisenoxyd anzeigt. Aus der verbrauchten Chlorkalkmenge berechnet man den Gehalt des Chlorkalkes an jenem Chlor, das darin als unterchlorige Säure enthalten war.

$(2FeO + HO + Cl = Fe_2O_3 + HCl)$. — Fünf Gran Chlor verwandeln 39 Gran schwefelsaures Eisenoxydul in Eisenoxydsalz (Otto's Lehrbuch).

Darstellung. Man erhält den Chlorkalk in chemischen Fabriken, 293.
indem man über frisch bereitetes, feuchtes Kalkhydrat, welches sich in eigens dazu bestimmten Kästen befindet, Chlorgas leitet, das mit grosser Begierde vom Kalke aufgenommen wird. Das erhaltene Pulver wird in gut geschlossenen Gefässen, vor Licht geschützt, an kühlen Orten aufbewahrt.

Anwendung. Zur Zerstörung von Farbstoffen in der Bleicherei, zur Zerstörung von Contagien und Miasmen in Form von Räucherungen, innerlich bei Krankheiten mit putridem Charakter, bei Vergiftungen mit HS und HCy, bei scrophulösen Drüsenanschwellungen, äusserlich zu Waschungen, Einspritzungen, u. s. f. bei stinkenden Geschwüren, Kopfgrind und Gangrän in der Heilkunde, als Oxydationsmittel in der Chemie.

Man verfährt bei Erzeugung von Chlorräucherungen aus dem Chlorkalke so, dass man letztern in einem flachen Gefässe, z. B. in einer Por-

zellanschale, mit Salzsäure übergiesst und in dem geschlossenen zu desinficirenden Raume einige Zeit stehen lässt.

---

## Schwefelcalcium.

294. Genau kennt man bis jetzt das Calciumsulphuret: $CaS$, das Bisulphuret: $CaS_2$ und das Pentasulphuret: $CaS_5$, ausserdem noch die Verbindung des Sulphurets mit Schwefelwasserstoff, das Calciumsulphhydrat: $CaS \cdot HS$.

Das Calciumsulphuret ist ein weisses Pulver, geruchlos, von ätzendem Geschmacke, verhält sich als starke Sulphobase und zerfällt bei Behandlung mit Wasser in Kalkhydrat und Calciumsulphhydrat. $2CaS + 2HO = CaO \cdot HO + CaS \cdot HS$.

Es zerstört organische Substanzen, gehört somit zu den Aetzmitteln. Durch Glühen von schwefelsaurem Kalk mit Kohle, oder durch Leiten von Wasserstoff über glühenden schwefelsauren Kalk erhält man diesen Körper, denn: $CaO \cdot SO_3 + 4C = CaS + 4CO$. — $CaO \cdot SO_3 + 4H = CaS + 4HO$. — Beim Verdampfen einer längere Zeit an der Luft gestandenen Lösung schiessen goldgelbe Krystalle von der Formel: $CaS_5 + 5CaO + 20aq.$ an.

Durch Behandlung von Kalkmilch mit Schwefelwasserstoff erhält man eine Auflösung von Calciumsulphhydrat. $CaO + 2HS = CaS \cdot HS + HO$.

Beim Kochen von Kalkmilch mit Schwefel entsteht im Anfang neben unterschwefligsaurem Kalke das in rothen Krystallen erscheinende $CaS_2$, welches aber bei länger andauerndem Kochen in $CaS_5$ verwandelt wird.

Schmilzt man (nach der Pharm. austr.) gleiche Gewichtstheile Aetzkalk und Schwefel zusammen, so resultirt eine Masse, die zumeist aus Fünffach-Schwefelcalcium und schwefelsaurem Kalk besteht; es ist die

## Calcaria sulphurata.

295. Syn. Hepar sulphuris calcareum, Sulphuretum Calcis, Kalkschwefelleber.

Geschichte. 1768 von Canton zuerst dargestellt.

Eigenschaften. Gelblichweisses, geruchloses, ätzend schmeckendes Pulver, das im Wasser schwer löslich ist, an der Luft Kohlensäure aufnimmt, Schwefelwasserstoff entwickelt und giftig wirkt. Wie alle Schwefelalkalien gibt auch die Kalkschwefelleber mit Säuren Schwefelwasserstoff. Sie saugt dem Lichte ausgesetzt, solches ein und leuchtet dann im Dunklen (Canton's Phoshor).

Nach der Vorschrift einiger Pharmakopoeen wird zum Behufe der Darstellung dieses Präparates Gyps mit Kohle geglüht. Die erhaltene Masse besteht dann zum grössten Theile aus Calciumsulphuret.

Anwendung findet die Kalkschwefelleber in ähnlichen Fällen wie die Kalischwefelleber, der sie jedoch wegen ihrer Schwerlöslichkeit bedeutend nachsteht. Sonst benutzt man selbe zur Herstellung des Liquor probatorius Hahnemanni und zum Wegbeitzen der Haare.

---

## Phosphorcalcium: $Ca_2P$.

Wenn man Phosphordämpfe über glühenden Aetzkalk streichen lässt, so entsteht eine rothe Masse, die aus Phosphorcalcium und phosphorsaurem Kalk besteht. $14CaO + 7P = 5Ca_2P + 2\ (2CaO \cdot {}_bP_5O)$. — Wirft man diese in gewöhnliches Wasser, so entsteht durch Wechselzersetzung

selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas und Kalk; bei Behandlung mit concentrirter Salzsäure dagegen entsteht Chlorcalcium, fester und gasförmiger Phosphorwasserstoff.

## Chlorcalcium: CaCl.

Syn. Calcium chloratum, Calcaria muriatica, Calx hydrochlorica, Murias calcis, fixer Salmiak, salzsaurer Kalk. 296.

Geschichte. Im 15. Jahrhunderte von Holland dargestellt, zu Ende des vorigen von Bergmann untersucht.

Vorkommen. Im Meerwasser, in den Salzsoolen und vielen Mineralwässern, ferner in pflanzlichen und thierischen Säften.

Eigenschaften. Im wasserfreien Zustande ist das Chlorcalcium eine weisse, geruchlose, eckelhaft bittersalzig und scharf schmeckende Masse, die an der Luft sehr schnell Feuchtigkeit anzieht und zerfliesst, in der Rothglühhitze schmilzt und beim Erkalten zu einer farblosen, durchscheinenden, krystallinisch brüchigen Masse erstarrt, die sich im Wasser unter Temperaturerhöhung auflöst. Aus der wässerigen Lösung scheiden sich in der Kälte prismatische Krystalle aus, die sehr leicht an der Luft zerfliessen, in der Hitze in ihrem Krystallwasser schmelzen und sich im Wasser unter bedeutender Temperaturerniedrigung auflösen. In absolutem Alkohol ist das Chlorcalcium auch löslich und es scheiden sich bei niederer Temperatur Krystalle aus der Lösung ab, die anstatt des Krystallwassers Alkohol enthalten (Chlorcalciumalkoholat). Auch mit Ammoniak und Kalk lässt sich das Calciumchlorid verbinden.

Es gehört in die Reihe der Liquefacientia, in grossen Gaben hingegen zu den ätzenden Giften.

Die wässerige Lösung dieses Körpers war früher als Oleum calcis officinell.

Darstellung. Chlorcalcium wird bei vielen chemischen und technischen Operationen als Nebenprodukt erhalten. Künstlich stellt man es durch Auflösen von reinem kohlensaurem Kalk in Salzsäure, Filtriren, u. s. f. dar.

Anwendung. In der Chemie sehr häufig zum Austrocknen von Gasen, Entwässern verschiedener Flüssigkeiten, in der Heilkunde (nach Hufeland) innerlich bei Scrophulosis.

## Fluorcalcium: CaFl.

Syn. Flussspath, flusssaurer Kalk. 297.

Vorkommen. Im Mineralreiche als Flussspath, ferner in einigen Wässern aufgelöst; im Schmelze der Zähne in der äussersten Schichte der Knochen und in einigen thierischen Flüssigkeiten.

Eigenschaften. Der Flussspath krystallisirt in Würfeln oder Oktaëdern, er phosphorescirt, wenn man ihn im gepulverten Zustande auf einer Metallplatte erhitzt, schmilzt in starker Hitze und erstarrt krystallinisch, wird durch kohlensaures Kali in der Hitze zersetzt, entwickelt mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt Fluorwasserstoffsäure und lässt sich mit Gyps zusammenschmelzen. Im Wasser ist Flussspath sehr schwer löslich, scheidet sich auch beim Vermischen von löslichen Fluorverbindungen mit löslichen Kalksalzen als gallertartige Masse aus.

Darstellung. Durch Behandlung frisch gefällten kohlensauren Kal-

kes mit wässeriger Flusssäure. Für die meisten Zwecke ist das natürliche Fluorcalcium hinreichend rein.

Anwendung. Meist zur Darstellung der Flusssäure.

---

## Reactionen.

Die löslichen Calciumverbindungen werden durch ätzende, kohlensaure und phosphorsaure Alkalien weiss gefällt, welche Niederschläge sich in Säuren lösen. Der Niederschlag durch kohlensaure Alkalien (kohlensaurer Kalk) ist frisch gefällt in Salmiaklösung auflöslich.

Schwefelsäure und schwefelsaure Alkalien fällen concentrirte Kalksalzlösungen weiss, in verdünnten scheidet sich erst nach einigen Stunden der Niederschlag aus, der in vielem Wasser, wie auch in Säuren löslich ist. Chromsaures Kali und Kieselflusssäure erzeugen keine Niederschläge. Oxalsaures Ammon fällt weiss, der Niederschlag ist in Salpeter- und Salzsäure leicht, in Oxalsäure aber schwer löslich. Der Weingeist- und Löthrohrflamme ertheilen die Kalksalze eine gelbrothe Färbung.

---

## 8. Magnesium.

Mg = 12.

298. Syn. Talcium, Talkerdemetall.

Geschichte. 1808 von Davy durch Leiten von Kaliumdämpfen über weissglühende Magnesia, 1828 von Bussy durch Zersetzung des Chlormagnesiums mit Kalium und in der neuesten Zeit von Bunsen durch elektrolytische Zersetzung des schmelzenden Chlormagnesiums erhalten.

Vorkommen. Nur in Verbindung mit andern Körpern und zwar weit verbreitet in der Natur; es wird davon bei den einzelnen Verbindungen die Rede sein.

Eigenschaften. Silberweisses, glänzendes Metall, von krystallinisch-grossblättrigem Bruche und 1,7 specifischem Gewichte, verbrennt an der Luft oder im Sauerstoffgase erhitzt mit grossem Glanze zu Magnesia, verbindet sich auch mit Schwefel, Chlor, Brom und Jod unter Feuererscheinung, zersetzt reines kaltes Wasser langsam, ist schwer löslich in Schwefelsäure und Salpetersäure, und verbrennt, wenn man es mit Salzsäure in Berührung bringt. In verschlossenen Gefässen lässt es sich in der Rothglühhitze schmelzen.

Von der Darstellung war unter Geschichte die Rede.

---

## Magnesiumoxyd: MgO.

299. Syn. Magnesia, Bittererde, Talkerde, gebrannte Magnesia, Magnesia usta, pura vel calcinata.

Geschichte. Wurde bis in die Mitte des achtzehnten Jahrhundertes mit der Kalkerde verwechselt, 1755 jedoch Black von der letztern unterschieden, was durch Bergmann und Marggraf bestättigt wurde.

Vorkommen. Findet sich nicht frei, sondern stets in Verbindung mit andern Körpern in der Natur, so mit Kohlensäure im Bitterspathe, Magnesit und Dolomit, mit Schwefelsäure als Bittersalz, mit Kieselsäure im Talke, Serpentine, Speckstein, Meerschaum, Asbest, Hornblende, u. A. m.

Eigenschaften. Die reine Magnesia ist ein blendend weisses, geruch- und geschmackloses, sehr schwach alkalisch reagirendes Pulver, welches sich in 55000 Theilen Wasser leicht aber in Säuren löst, feuerbeständig ist, mit Wasser zu dem Hydrate: MgO·HO verbindet, das in der Hitze sein ganzes Wasser verliert. An der Luft nimmt die gebrannte Magnesia allmälig Kohlensäure und Wasser auf und verwandelt sich in basisch-kohlensaure Magnesia. Sie bildet mit Säuren die meist löslichen Magnesiasalze, verhält sich überhaupt als ziemlich starke Base.

Pharmakodynamisch gehört die gebrannte Magnesia zu den Antacidis, in grosser Dose zu den gelinden Abführmitteln. Verunreinigt findet sich die Magnesia meist mit Aetzkalk (reagirt dann mit Wasser angerührt stark alkalisch und gibt die unter Kalkverbindungen angeführten Reactionen), ferner mit kohlensaurem Kalke und kohlensaurer Magnesia (Aufbrausen mit Säuren).

Darstellung. Durch Glühen der Magnesia alba, was so lange vorgenommen wird, bis eine herausgenommene Probe mit Säuren nicht mehr aufbraust. Es verliert hierbei die weisse Magnesia Kohlensäure und Wasser, und man beobachtet Phosphorescenz.

Anwendung. In der Medicin innerlich als säuretilgendes, seltener als Abführmittel, hauptsächlich aber als Antidot bei Vergiftungen mit Arsen, Brom, Jod, Zinnverbindungen und mineralischen Säuren, zu welchem Behufe die Pharm. austr. Magnesiamilch aufführt, unter der Bezeichnung;

### Magnesia usta in aqua.

Syn. Magnesia hydrica. Antidotum arsenici albi.

Wird erhalten, wenn man ℥jj gebrannter Magnesia mit ℔j destillirtem Wasser schüttelt und in gut zu schliessenden Flaschen aufbewahrt. Beim Gebrauche muss die Flüssigkeit aufgeschüttelt werden.

---

## Magnesiasalze.

### Neutrale kohlensaure Magnesia: $MgO \cdot CO_2$.

Findet sich im Mineralreiche als Magnesit. Krystallisirt mit 3 Aequi- 300.
valenten Krystallwasser in sternförmig gruppirten, luftbeständigen Krystallen, die trocken bis auf 100° C. erhitzt 2 Aequivalente Wasser verlieren, unter Wasser dagegen erhitzt unter Abgabe von Kohlensäure sich in ein basisches Salz von der Formel $5MgO \cdot 4CO_2 + 5aq$. verwandeln. Man erhält das Salz $MgO \cdot CO_2 + 3aq$. durch Auflösen von Magnesia alba in kohlensäurehaltigem Wasser und Verdunsten der Lösung an der Luft.

In medicinisch-pharmaceutischer Hinsicht ist jene basisch-kohlensaure Magnesia von Wichtigkeit, die man nennt

### Magnesia alba.

Syn. Magnesia carbonica, Magnesia salis amari.

Geschichte. Die weisse Magnesia wurde zu Anfang des 18. Jahrhunderts in Rom von einer Gräfin (di Palma) als Geheimmittel verkauft und hiess Pulvis comtissae Palmae. Valentini lehrte 1707 ihre Bereitungsweise und Black 1755 ihre Zusammensetzung kennen.

Eigenschaften. Die im Handel vorkommende weisse Magnesia, deren man sich auch in der Chemie und Medicin bedient, hat gewöhnlich die Zusammensetzung $4(MgO \cdot CO_2) + (MgO \cdot HO) + 4aq.$, stellt entweder ein weisses sehr lockeres, voluminöses Pulver, oder eine etwas dichtere, aus weissen viereckigen Stücken bestehende Masse dar, erscheint im erstern

Falle unter dem Mikroskope als Aggregat säulenförmiger Krystalle, im letztern in durchsichtigen Körnern (Otto's Lehrbuch), ist in 2500 Theilen kaltem und 9000 Theilen heissem Wasser löslich, leichter löslich dagegen in kohlensäurehaltigem Wasser, hat keinen Geruch und keinen Geschmack, ist luftbeständig, reagirt sehr schwach alkalisch, entlässt beim Glühen Wasser und Kohlensäure und wird wie jedes kohlensaure Salz durch Säuren unter Aufbrausen zersetzt.

In pharmakodynamischer Beziehung kommt sie mit der Magnesia usta überein, nur wirkt sie um ein Geringes schwächer.

Verunreiniget und verfälscht wird die weisse Magnesia gefunden mit Stärkemehl (eine mit Wasser angerührte Probe wird dann durch Jod gebläut), mit kohlensaurem Kalk, mit Kieselerde, Thonerde, Eisenoxyd, schwefelsauren Salzen und Chlorverbindungen (bei Gegenwart von Kieselsäure und Eisenoxyd bleiben diese Körper als unlöslicher Rückstand, wenn man die weisse Magnesia in irgend einer Säure, am besten in Salpetersäure, auflöst; in dieser Lösung lassen sich durch die bekannten Reagentien die löslichen Verunreinigungen nachweisen).

301. Darstellung. Man erhält die weisse Magnesia durch Vermischen siedender Lösungen von schwefelsaurer Magnesia und kohlensaurem Kali, Natron oder Ammon, Sammeln, Auswaschen und Trocknen des Niederschlages, was alles auf 4 eckigen Rahmen geschieht, daher die erhaltene Masse in Ziegelformen erscheint. — Hierbei entweicht Kohlensäure unter Aufbrausen; es kann die Zersetzung durch folgende Gleichung veranschaulichet werden:

$5\ (MgO \cdot SO_3) + 5\ (KaO \cdot CO_2) + HO = [4\ (MgO \cdot CO_2) + (MgO \cdot HO) + 4\ aq.] + CO_2 + 5\ (KaO \cdot SO_3)$.

Anwendung. In der Heilkunde innerlich und zwar sehr häufig als säuretilgendes Mittel, nämlich als Palliativum in allen jenen Krankheitsformen, die mit Acidum primarum viarum auftreten, selten als Purgans.

---

Die saure kohlensaure Magnesia: $MgO \cdot CO_2 + HO \cdot CO_2$ findet sich in vielen Mineralwässern aufgelöst und entsteht, wenn man durch kaltes Wasser worin weisse Magnesia suspendirt ist einen Strom Kohlensäure hindurchleitet.

Die neutrale kohlensaure Magnesia bildet mit andern kohlensauren Salzen leicht Doppelsalze, von denen einige in der Natur vorkommen.

---

Die salpetersaure Magnesia: $MgO \cdot NO_5$ krystallisirt in der Kälte in 6 Aequivalent Wasser enthaltenden, an der Luft zerfliesslichen Krystallen, die in einer sehr geringen Menge Wasser, wie auch in Alkohol löslich sind, in der Hitze erst das Wasser, dann die Salpetersäure verlieren und Magnesia zurücklassen.

---

## Schwefelsaure Magnesia.

$MgO \cdot SO_3$. Krystallisirt: $MgO \cdot SO_3 + 7\ aq.$

302. Syn. Magnesia sulphurica, Sal amarum, anglicum, Sedlicense, Epsomense, Saidschützense vel catharticum, Magnesia vitriolata, schwefelsaure Talkerde, schwefelsaure Bittererde, Bittersalz, englisches Purgirsalz.

Geschichte. 1695 von Grew im Epsomer-, später von Boyle im

Meerwasser und von Hoffmann in einigen andern Mineralwässern, so im Saidschützer und Sedlitzer, entdeckt.

Vorkommen. In einigen Mineralwässern, wie auch im Meerwasser gelöst, an einigen Orten ausgewittert als Luftsalz, an einigen krystallisirt als Haarsalz. Die schwefelsaure Magnesia entsteht in der Natur vornehmlich durch Wechselzersetzung von Gyps und Dolomit ($CaO \cdot CO_2 + MgO \cdot CO_2$) bei Gegenwart von Wasser, in welches das entstandene Bittersalz übergeht.

Eigenschaften. Grosse vierseitige, pyramidal zugespitzte, farblose, glänzende Säulen, ohne Geruch, von salzig-bitterem Geschmacke, welche im reinen Zustande an der Luft in geringem Grade verwittern, in 2 Theilen kaltem und weniger als gleichen Theilen heissem Wasser unter Kälteerzeugung löslich, im Weingeiste unlöslich sind, in der Hitze in ihrem Krystallwasser schmelzen, von dem sie unterhalb 150° C. sechs Aequivalente verlieren. Das siebente Aequivalent wird hartnäckig zurückbehalten, entweicht erst gegen 250° C., ist somit in festerer Verbindung mit der schwefelsauren Magnesia und führt desshalb den Namen Constitutionswasser oder Halhydratwasser. Die schwefelsaure Magnesia lässt sich unter gewissen Verhältnissen mit 5,6 auch 12 Aeq. Wasser krystallisirt erhalten und hat grosse Neigung zur Bildung von Doppelsalzen mit anderen schwefelsauren Salzen.

Das im Handel vorkommende Bittersalz erscheint — weil es durch gestörte Krystallisation erhalten wird — in kleinen seideglänzenden Nadeln, enthält öfter Chlorcalcium und Chlormagnesium (wird dann an der Luft feucht und gibt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen, käseartigen, in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag), Kalksalze (wird dann nach Zusatz von Salmiak durch oxalsaures Kali weiss gefällt), Glaubersalz (mit kohlensaurem Baryt und Wasser zusammengerieben entsteht dann eine alkalisch reagirende Flüssigkeit, die kohlensaures Natron enthält, $NaO \cdot SO_3 + BaO \cdot CO_2 = NaO \cdot CO_2 + BaO \cdot SO_3$) und Salze der schweren Metalle (worauf mit Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium und Blutlaugensalz reagirt wird).

Die schwefelsaure Magnesia gehört in grössern Dosen zu den antiphlogistisch-purgirenden, in geringer Dose und in vielem Wasser gelöst zu den gelind diuretischen Mitteln.

Darstellung. Man erhält das Bittersalz durch Abdampfen und Kry- 303.
stallisirenlassen der Bitterwässer, wie auch der Mutterlauge der Kochsalzsiedereien, ferner durch Behandlung des Magnesits ($MgO \cdot CO_2$) oder des Dolomits ($MgO \cdot CO_2 + CaO \cdot CO_2$) mit Schwefelsäure, Filtriren, Abdampfen, u. s. w. der Lösung.

Die Lauge wird während des Erkaltens stark umgerührt, wodurch beim Erkalten das Bittersalz in kleinen Krystallen herausfällt und auf diese Weise von den meisten Verunreinigungen befreit werden kann. Zu chemischen und medicinischen Zwecken muss unsere Verbindung durch Umkrystallisiren gereiniget werden.

Anwendung. In der Chemie und Pharmacie als Reagens und zur Darstellung anderer Verbindungen, in der Heilkunde innerlich als Abführmittel.

---

c Neutrale phosphorsaure Magnesia: $2\,MgO \cdot HO \cdot cPO_5$, findet sich in vielen Pflanzen, namentlich in den Gräsern und den Saamen der Getreidearten, und in den meisten thierischen Stoffen, ist ein im Wasser schwerlösliches, an der Luft verwitterndes Salz, welches nach der For-

mel $2 MgO \cdot HO \cdot {}_cPO_5 + 14$ aq. zusammengesetzt ist und entsteht, wenn man kalte verdünnte Auflösungen von gewöhnlichem phosphorsaurem Natron und schwefelsaurer Magnesia vermischt. Nach einigen Stunden krystallisirt das fragliche Salz heraus.

${}_c$Phosphorsaure Ammon-Magnesia: $2 MgO \cdot H_4NO \cdot {}_cPO_5 +$ 12 aq.

Wurde beim Grundgraben einer Kirche in Hamburg in ansehnlichen Prismen gefunden und Struvit genannt. Findet sich in sehr vielen Thiersubstanzen, so im Harne, in den Excrementen — namentlich denen, die bei Abdominaltyphus entleert werden — und in verschiedenen Concrementen.

Ist in 1300 Theilen kaltem Wasser, etwas leichter in solchem löslich, welches Chlorammonium enthält, leicht löslich in Säuren, zeigt unter dem Mikroskope meist prismatische Formen, verliert in der Hitze Wasser und Ammon und hinterlässt paraphosphorsaure Magnesia.

Wird als krystallinischer Niederschlag erhalten, wenn man zu einer angesäuerten Magnesiasalzlösung die Lösung des gewöhnlichen phosphorsauren Natrons und einen Ueberschuss von Ammoniakflüssigkeit setzt.

---

304. Die borsaure Magnesia findet sich in der Natur als Boracit ($3 MgO \cdot 4 BoO_3$), kann aber auch künstlich durch Vermischen heisser Lösungen von Borax und schwefelsaurer Magnesia erhalten werden, aus welcher Flüssigkeit sie sich nach einiger Zeit in harten, im Wasser unlöslichen Krystallen von der Formel: $MgO \cdot BoO_3 + 8$ aq. ausscheidet.

---

## Kieselsaure Magnesia.

Diese findet sich in verschiedenen Mineralien, so im Serpentin, Meerschaum, Asbest, Speckstein, in der Hornblende und vielen anderen Mineralien.

Diese Körper, die man Talkerdesilicate nennt, bestehen entweder nur aus kieselsaurer Magnesia, oder aus dieser und andern Silicaten.

---

## Schwefelmagnesium: MgS.

Wird erhalten, wenn man über glühende Magnesia Schwefelkohlenstoffdämpfe leitet. Wird vom Wasser in geringer Menge aufgenommen, dagegen leicht durch selbes zersetzt. Beim Glühen von wasserfreier, schwefelsaurer Magnesia mit Kohle erhält man Schwefelmagnesium und Magnesia.

---

## Chlormagnesium: MgCl.

305. Vorkommen. Findet sich im Meerwasser und den Salzsoolen aufgelöst, ebenso auch im Magensafte.

Eigenschaften. Im wasserfreien Zustande eine durchscheinende krystallinische Masse, die an der Luft zerfliesst, sich unter Temperaturerhöhung im Wasser auflöst, auch in Weingeist löslich ist, in verschlossenen Gefässen erhitzt, ohne Zersetzung zu erleiden schmilzt, und zur Darstellung des Magnesiums benutzt wird. Aus der wässerigen Lösung, die eckelhaft bittersalzig schmeckt schiessen in der Kälte Prismen mit 6 Aequivalenten Wasser an, die in der Hitze so zerlegt werden, dass Salzsäure entweicht und ein Gemenge von Chlormagnesium mit Magnesia zurückbleibt.

Darstellung. Im wasserhaltigen Zustande durch Auflösen von weisser Magnesia in Salzsäure, Concentriren und Erkälten der Lösung, im wasserfreien durch Erhitzen des Doppelsalzes von Chlorammonium und Chlormagnesium, wobei ersteres entweicht.

Anwendung findet das wasserfreie Salz zur Darstellung des Magnesiums, wie diess schon öfter erwähnt wurde.

Brommagnesium: MgBr und Jodmagnesium: MgJ finden sich im Meerwasser und einigen Mineralwässern und sind an der Luft zerfliessliche Salze.

---

## Reactionen.

Die löslichen Magnesiumverbindungen werden durch Kali, Natron 306.
und Baryt, besonders in heisser wässeriger Lösung, weiss gefällt (Magnesiahydrat), welcher Niederschlag in Säure, wie in Salmiaklösung löslich ist; Ammon fällt ebenfalls Magnesiahydrat, indess bleibt ein Theil der Magnesia aufgelöst, indem ein lösliches Ammondoppelsalz entstanden, das durch Ammoniak nicht zersetzt wird. Kohlensaure Alkalien fällen weiss (Magnesia alba), der Niederschlag scheidet sich beim Erhitzen der Lösung vollständig aus. Kohlensaures Ammon fällt kalte Magnesia lösungen nicht, heisse unvollständig. Concentrirte Magnesialösungen werden durch oxalsaures Ammon weiss gefällt (oxalsaure Magnesia), welche Fällung weder in verdünnten, noch in mit Chlorammonium versetzten Lösungen zu Stande kommt (weil sich lösliche Doppelsalze bilden). Phosphorsaures Natron fällt nicht zu verdünnte Magnesialösungen weiss ($2MgO \cdot HO \cdot {}_cPO_5$), bei Zusatz von Salmiaklösung entsteht ein weisser krystallinischer Niederschlag ($2MgO \cdot AmO \cdot {}_cPO_5 + 12aq.$).

---

NB. Von dem eigentlich unter Kalk zu erwähnenden Mörtel, dem hydraulischen Kalke, u. dgl., dann vom Glase, den Thon- und Porzellanwaaren soll in einem Anhange zum Aluminium die Rede sein

---

## 9. Aluminium.

Al = 13,7.

Syn. Alumium, Thonerdemetall.

Geschichte. 1827 von Wöhler durch Reduction des Chloralumi- 307.
niums mittelst Kalium zuerst erhalten, 1854 von Bunsen elektrolytisch und in demselben Jahre von Sainte-Claire-Deville in grössern Quantitäten durch Zersetzung des Chloraluminiums, jetzt auch des Chloraluminium-Chlornatriums mittelst Natrium dargestellt.

Vorkommen. Niemals frei, sondern stets in Verbindung mit andern Körpern, wovon unten die Rede sein wird.

Eigenschaften. Zinnweisses, stark glänzendes Metall, das Wärme und Elektrizität besser leitet, als diess das Eisen thut, von 2,56 specifischem Gewichte ist, bei 700° C. schmilzt und beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Es ist nicht magnetisch, wird sehr schwer oxydirt, man möge es sehr stark an der Luft oder im Sauerstoffe erhitzen, oder über das glühende Metall Wasserdämpfe leiten, lässt sich gut feilen und wegen seiner besondern Zähigkeit leicht zu Blechen und Drähten machen, ist so hart wie reines Silber, wird nach dem Hämmern noch härter und ziemlich elastisch. Mit vielen Metalloxyden — besonders wenn selbe basischer Natur sind —

erhitzt, wird es oxydirt, mit Kali und Salpeter lässt es sich ohne Veränderung schmelzen, und erst in der Weissglühhitze wird es durch den leztern angegriffen; es soll schmelzende schwefelsaure Alkalien in der Hitze unter Detonation reduciren, aus kohlensauren, kieselsauren und borsauren Salzen bei hoher Temperatur Kohlenstoff, Kiesel und Bor frei machen und einige Metalle nur aus den alkalischen Lösungen ihrer Oxyde abscheiden, so Silber aus Silberoxyd-Ammon, Zinn aus Zinnoxydul-Kali, Blei aus Bleioxyd-Kali. Concentrirte Salpetersäure, wie auch concentrirte Schwefelsäure werden durch Aluminium nicht in der Kälte, die erstere auch nicht in der Hitze zerlegt; bei der Behandlung mit Schwefelsäure spaltet sich diese theilweise in entweichende schweflige Säure und Sauerstoff, der das Aluminium oxydirt; das gebildete Oxyd bildet mit der noch unzersetzten Schwefelsäure schwefelsaure Thonerde. Von verdünnter Schwefelsäure wird das Aluminium unter Wasserstoffentwicklung aufgelöst, ebenso von Salzsäure und in der Hitze auch von Essigsäure, ferner von Kali- und Natronlauge und ätzendem Ammoniak. Im pulverförmigem Zustande, in welchem es grau erscheint (und unter dem Polirstahle Metallglanz annimmt), verbindet es sich bei Glühhitze mit mehreren einfachen Körpern unter Feuererscheinung. Sein elektrisches Verhalten ist ein mehr negatives als positives zu nennen. So viel von diesem intressanten und grossen Nutzen dem praktischen Leben versprechenden Metalle, das von Deville jetzt in einer kleinen Fabrik bei Paris durch Zersetzung des Chloraluminium — Chlornatriums mit Natrium erhalten wird.

Anwendung dürfte dieses Metall wegen seiner besonders schätzbaren Eigenschaften in sehr ausgedehntem Maasse erleiden, wovon aber erst dann die Rede sein kann, bis es gelungen ist, selbes leicht und billig herzustellen.

---

## Aluminiumoxyd: $Al_2O_3$.

308. Syn. Alaunerde, Thonerde, Argilla pura.

Geschichte. 1728 zuerst von Geoffroy von andern Körpern unterschieden, 1754 von Marggraf näher untersucht.

Vorkommen. Im reinen Zustande findet sich die Thonerde in der Natur im Rubin, Saphir, Spinell und Korund, Körpern, deren Grundform ein spitzes Rhomboëder ist; ferner findet sie sich in Verbindung mit Wasser und mit verschiedenen Säuren. Als integrirenden Bestandtheil des Thierorganismus hat man sie nicht erkannt.

Eigenschaften. Die wasserfreie Thonerde ist ein weisses, erdiges, geschmack- und geruchloses, an der Zunge haftendes Pulver, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, allmälig löslich in concentrirten Säuren und ätzenden Alkalien, im Ofenfeuer unschmelzbar, wohl aber schmelzbar von dem Knallgasgebläse zu einem farblosen Glase, dessen Härte fast eben so gross ist als die des Korund; sie ist sehr hygroskopisch, welche Eigenschaft ihr im stark ausgeglühten Zustande nicht zukommt, in welchem sie auch unlöslich in Säuren ist und nur durch anhaltendes Schmelzen mit sauren schwefelsauren Alkalien oder Digestion mit concentrirter Schwefelsäure wieder in die in Säuren lösliche Modification überführt werden kann. Die Thonerde verhält sich sowohl als Base als auch als Säure und bildet im ersten Falle mit Säuren die Thonerdesalze, im letztern mit Basen die thonsauren Salze.

Thonerdehydrat, Argilla alba, $Al_2O_3 \cdot HO$, findet sich in der Natur als Diaspor, bildet künstlich dargestellt eine gelatinöse Masse, die zu einem weissen Pulver eintrocknet, geruch- und geschmacklos, in Alka-

lien und Säuren löslich ist, in starker Hitze unter bedeutender Volumverminderung Wasser verliert, die besondere Eigenschaft besitzt, mit Farbstoffen unlösliche Verbindungen (Farblacke) einzugehen, wesshalb sie in der Färberei eine wichtige Rolle spielt. — Das Hydrat $Al_2O_3 \cdot 3HO$, welches unlöslich im Wasser, schwerlöslich in Säuren ist, scheidet sich als Aggregat kleiner Krystalle aus einer an der Luft stehenden, gesättigten Thonerde-Kalilösung aus. Es findet sich im Mineralreiche als Gibbsit.

Das von W. Crum dargestellte Hydrat $Al_2O_3 \cdot 2HO$ ist im Wasser löslich, welche Lösung geruch- und geschmacklos ist, durch Salpetersäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Chromsäure, Benzoësäure, Milchsäure, Traubensäure, u. A. m. coagulirt, und durch kochende Kalilauge in das gewöhnliche Hydrat verwandelt wird.

Darstellung. Man erhält das Hydrat $Al_2O_3 \cdot HO$ durch Fällen einer heissen Alaunlösung mit einer überschüssigen Lösung von kohlensaurem Alkali, sorgfältiges Auswaschen des Niederschlages mit destillirtem Wasser und Trocknen desselben. Beim schwachen Glühen gibt er die lösliche, beim starken die unlösliche Modification der wasserfreien Thonerde. Das im Wasser lösliche Hydrat wird auf eine sehr complicirte Weise aus der essigsauren Thonerde erhalten.

Anwendung erleidet die Thonerde in der Chemie zur Darstellung verschiedener Körper, ferner in der Technik. Sie macht den Hauptbestandtheil der Porzellan- und Thonwaaren aus.

---

## Thonerdesalze.

### Neutrale schwefelsaure Thonerde: $Al_2O_3 \cdot 3SO_3$.

Krystallisirt: $Al_2O_3 \cdot 3SO_3 + 18aq$.

Kommt im nicht ganz reinen Zustande in Kuchenform als concentrirter Alaun in den Handel und wird in der Gerberei, Färberei und Papierfabrikation benutzt. 309.

Krystallisirt in kleinen, geruchlosen, stark sauer schmeckenden Blättchen, die in der Hitze in ihrem Krystallwasser schmelzen, selbes verlieren und wasserfreies Salz als spongiöse weisse Masse zurücklassen, sich im krystallisirten Zustande leicht, im wasserfreien dagegen sehr schwer im Wasser auflösen und wasserfrei einer starken Hitze ausgesetzt in zurückbleibende Thonerde, entweichende schweflige Säure und Sauerstoff zerfallen.

Die zweifach basisch-schwefelsaure Thonerde: $2Al_2O_3 \cdot 3SO_3$ ist eine gummiartige Masse, die bei Behandlung mit vielem Wasser in neutrale und dreifach basisch-schwefelsaure Thonerde: $Al_2O_3 \cdot SO_3$ zerfällt, welch letztere sich im Mineralreiche als Aluminit findet. — Man erhält das neutrale Salz durch Auflösen von Thonerde in Schwefelsäure, Abdampfen der Lösung, u. s. w. Ist die dazu verwendete Thonerde eisenhaltig, so wird aus der Lösung das Eisen durch Blutlaugensalz als Berlinerblau (Ferrocyaneisen) gefällt.

Sehr merkwürdig sind die Doppelsalze, welche die neutrale schwefelsaure Thonerde mit den schwefelsauren Alkalien bildet; es sind diess der Kali-, Natron- und Ammon-Alaun; wir wollen ihnen sogleich die entsprechende Aufmerksamkeit schenken.

---

## Schwefelsaures Thonerde-Kali.

$KaO \cdot SO_3 + Al_2O_3 . 3SO_3$; krystallisirt: $KaO \cdot SO_3 + Al_2O_3 \cdot 3SO_3 + 24aq.$

310. Syn. Kali aluminoso-sulphuricum, Alumen, Alaun, Kalialaun.

Geschichte. War schon den Völkern des Alterthums bekannt (so den Griechen als στυπτηρία, den Römern als Alumen) und wurde zu Anfang dieses Jahrhunderts von Chaptal und Caventou analysirt.

Vorkommen. Findet sich als Anflug an Gesteinen in vulkanischen Gegenden, wie auch in Verbindung mit Thonerdehydrat im Alaunsteine.

Eigenschaften. Der reine Kalialaun krystallisirt in farb- und geruchlosen, glänzenden, regelmässigen Oktaëdern, die einen süsslich zusammenziehenden, Geschmack besitzen, sich in 18 Theilen kaltem und $^3/_4$ Theilen heissem Wasser zu einer sauer reagirenden Flüssigkeit lösen, in Alkohol unlöslich sind, an der Luft den Glanz verlieren und sich in Folge des Verlustes einigen Wassers mit einem weissen Pulver bedecken; sie schmelzen in der Hitze in ihrem Krystallwasser, verlieren selbes, und es bleibt eine spongiöse weisse Masse zurück, die wasserfreier Alaun, Alumen ustum, ist und in sehr starker Hitze so zerlegt wird, dass Sauerstoff und schweflige Säure entweichen und ein Gemenge von Thonerde mit schwefelsaurem Kali zurückbleibt.

Der sogenannte römische Alaun krystallisirt in Würfeln, hat eine röthliche Farbe, enthält Eisenoxyd — als rothes im Wasser unlösliches Pulver — suspendirt, gibt mit Wasser behandelt eine vollkommen eisenfreie Lösung und wird aus diesem Grunde sehr geschätzt.

Bei der trockenen Destillation gibt der Alaun eine saure Flüssigkeit, die eine verdünnte Auflösung von schwefliger Säure in Wasser ist und früher Alaungeist genannt wurde.

Wenn man einer wässerigen Alaunlösung in dem Maasse kohlensaure Alkalilösung zusetzt, bis sich der anfänglich entstandene Niederschlag wieder aufgelöst hat, so erhält man eine neutral reagirende Flüssigkeit von sogenanntem neutralem Alaun [$(KaO \cdot SO_3 + Al_2O_3 \cdot 3SO_3) + KaO \cdot CO_2 = CO_2 + KaO \cdot SO_3 + (KaO \cdot SO_3 + Al_2O_3 \cdot 2SO_3)$], aus der sich beim Verdunsten gewöhnlicher Alaun in Würfeln ausscheidet (cubischer Alaun), indem gleichzeitig ein weisses Pulver von der Zusammensetzung $3(Al_2O_3 \cdot SO_3) + KaO \cdot SO_3 + 9aq.$ niederfällt (basischer Alaun). Wird Alaun mit Zucker oder Stärkemehl in einem verschlossenen Gefässe erhitzt, so hat das resultirende schwarze Pulver die Eigenschaft, sich an der Luft von selbst zu entzünden, verhält sich also als Pyrophor. Es entsteht nämlich beim Erhitzen eines solchen Gemenges Schwefelkalium im feinzertheilten Zustande, das durch die beigemengte Kohle zur Selbstentzündung an der Luft im hohen Grade befähiget wird.

In kleinen Dosen gehört der Alaun zu den adstringirenden, in grossen Gaben, und namentlich im gebrannten Zustande, zu den ätzenden Mitteln. Bei längerem Fortgebrauche dieses Mittels werden die Excremente fast geruchlos, indem die Darmflüssigkeiten und die Galle zerlegt und daraus unlösliche Verbindungen gefällt werden.

Meist findet sich der Kalialaun mit Eisenalaun ($KaO \cdot SO_3 + Fe_2O_3 \cdot 3SO_3$) verunreinigt, den man durch Galläpfelaufguss (schwarze Färbung) und gelbes Blutlaugensalz (blaue Fällung) erkennen kann.

311. Darstellung. Der Alaunstein wird an einigen Orten zur Alaungewinnung benutzt. Er wird zu diesem Behufe geglüht, um das neben dem schwefelsauren Thonerdekali im Minerale vorkommende Thonerdehydrat abzuscheiden, und die geglühte Masse monatelang an der Luft unter öfterem Befeuchten mit Wasser liegen gelassen, was bezweckt, dass das was-

serfreie schwefelsaure Thonerdekali Wasser aufnimmt und im Wasser löslich wird. Alsdann wird die Masse mit Wasser ausgezogen, die Flüssigkeit abgedampft und zum Krystallisiren gebracht. Dieser Weg zur Alaungewinnung wird zu Tolfa im Kirchenstaate eingeschlagen und der erhaltene Alaun, römischer Alaun, ist wie oben angeführt sehr rein.

Auch wird er aus dem Alaunschiefer — in welchem Falle er meist eisenhaltig ist —, wie auch aus gewöhnlichem Thone erhalten, indem man den letztern glüht, somit das darin enthaltene Eisenoxyd unlöslich macht, die geglühte Masse mit Schwefelsäure und schwefelsaurem Kali behandelt, mit Wasser auszieht, die Flüssigkeit bis zum Krystallisationspunkte abdampft, dann stark umrührt, wodurch Alaun in kleinen Krystallen als sogenanntes Alaunmehl herausfällt, das man mit kaltem Wasser wäscht und trocknet.

Reinen Alaun erhält man durch Umkrystallisiren des käuflichen.

Anwendung erleidet dieses Präparat in der Chemie, Pharmacie, Färberei und andern Zweigen der Technik. In der Heilkunde wird er innerlich in allen jenen Krankheiten angewendet, wo es sich um Beschränkung der Secretionen handelt, also bei Colliquation, bei übermässiger Menstruation, ferner bei innern Blutungen, u. dgl., äusserlich dient er meist als Aetzmittel, wozu stets der gebrannte Alaun genommen wird.

Die Pharm. austr. und Pharmac. boruss. führen den Alaun auf als:

### Alumen crudum.

Syn. Sulphas aluminae et lixivae cum aqua.

Wovon oben die Rede war. Er muss frei von Ammoniakalaun und Eisenoxyd sein.

### Alumen ustum.

Syn. Alumen calcinatum seu spongiosum, Sulphas aluminae et lixivae anhyder.

Auch von diesem Präparate war oben die Rede.

---

## Neutrales schwefelsaures Thonerde-Natron.

$NaO \cdot SO_3 + Al_2O_3 \cdot 3SO_3$; krystallisirt: $NaO \cdot SO_3 + Al_2O_3 \cdot 3SO_3 + 24aq$.

Syn. Natron-Thonerdealaun oder schlechthin Natronalaun. 312.

Eigenschaften. Ist mit dem Kalialaun isomorph, verwittert an der Luft, verliert gegen 50°C. sein Krystallwasser, jedoch unter Beibehaltung der Krystallform, wird in der Glühhitze analog dem Kalialaun zersetzt, ist in 2 Theilen kaltem und 1 Theil heissem Wasser löslich.

Darstellung. Wird erhalten, wenn man die Lösungen von schwefelsaurem Natron und schwefelsaurer Thonerde vermischt, das Gemenge in ein hohes Glas thut und die Flüssigkeit mit starkem Weingeiste mit der Vorsicht übergiesst, dass letzterer als eigene Schichte über der erstern schwimmt. In dem Maasse als der Weingeist der Flüssigkeit Wasser entzieht, scheiden sich Krystalle aus.

---

## Neutrales schwefelsaures Thonerde-Ammon.

$AmO \cdot SO_3 + Al_2O_3 \cdot 3SO_3$; krystallisirt: $AmO \cdot SO_3 + Al_2O_3 \cdot 3SO_3 + 24aq$.

Syn. Ammoniakalaun.

Eigenschaften. Ist dem Kalialaun isomorph, in 8 Theilen kaltem und $^1/_4$ Theil heissem Wasser löslich, gibt in der Hitze erst das Kry-

stallwasser, dann Schwefelsäure und Ammon ab und hinterlässt reine Thonerde.

Es ist merkwürdig, dass aus den Lösungen der bisher betrachteten Alaune unter Einfluss des Lichtes nur kleine, im Dunkeln dagegen sich grosse Krystalle abscheiden.

Darstellung. Der Ammoniakalaun wird jetzt in Fabriken erzeugt und oft anstatt des Kalialauns verwendet. Man erhält ihn durch Vermischen heisser Lösungen von schwefelsaurer Thonerde und schwefelsaurem Ammon beim Erkalten in Krystallen.

---

## Kieselsaure Thonerde.

313. Diese findet sich weit verbreitet in der Natur so als Kalifeldspath: $KaO \cdot SiO_3 + Al_2O_3 \cdot 3SiO_3$, als Natronfeldspath: $NaO \cdot SiO_3 + Al_2O_3 \cdot 3SiO_3$, im Glimmer, Granat, Chlorit, Leucit, Porzellanspath, Triphan, Seifenstein, Kaolin, im Bolus, der Walkererde, der Bergseife, dem Lasursteine, u. A. m.

Bolus armena, armenischer Bolus, wird von der Pharm. austr. angeführt und besteht wesentlich aus kieselsaurer Thonerde und Eisenoxyd.

---

## Chloraluminium: $Al_2Cl_3$.

Syn. Aluminiumchlorid, salzsaure Thonerde.

Eigenschaften. Das Aluminiumchlorid ist eine sublimirbare, grünlich-gelbe, durchscheinende, blättrig-krystallinische Masse, die an der Luft raucht, Feuchtigkeit anzieht und zerfliesst, sich sehr leicht im Wasser und zwar unter bedeutender Temperaturerhöhung löst, auch in Alkohol und Aether löslich ist, mit andern Chloriden Doppelsalze bildet und sich mit Ammoniak, Schwefel- und Phosphorwasserstoff verbindet. Krystallisirt mit 12 Aequivalenten Wasser, die Krystalle sind farblos, sehr leicht zerfliesslich und geben beim Erhitzen Salzsäure und Thonerde, welch letztere zurückbleibt.

Darstellung. Das wasserhältige Chlorid erhält man durch Auflösen frisch gefällter Thonerde in Salzsäure, Abdampfen und Erkalten der Flüssigkeit, das wasserfreie durch Leiten von trockenem Chlorgase über ein glühendes Gemenge von Thonerde und Kohle. Es sublimirt dann in der kalt gehaltenen Vorlage.

Anwendung findet dieser Körper zur Darstellung des Aluminiums.

---

Aluminiumfluorid: $Al_2Fl_3$, findet sich im Topas und Pyknit, erscheint künstlich dargestellt in farblosen, den Kochsalzkrystallen ähnlichen, nämlich treppenförmig an einander gereihten Würfeln, ist in Wasser und Säuren unlöslich und verflüchtiget sich erst in der Weissglühhitze.

---

## Reactionen.

Beim Erhitzen der Aluminiumverbindungen vor dem Löthrohre mit einem Tropfen salpetersaurer Kobaltoxydullösung entsteht eine schön blaue Färbung. Die löslichen Aluminiumverbindungen werden durch ätzende und kohlensaure Alkalien weiss (Thonerdehydrat, löslich im Ueberschusse des Fällungsmittels) durch kohlensaures Ammon ebenso (der Niederschlag, Thonerdehydrat, ist im Ueberschusse des Fällungsmittels unlöslich), durch Schwefelammonium auch weiss (Thonerdehydrat) ge-

fällt. Bei Behandlung einer Aluminiumverbindung mit Schwefelsäure und schwefelsaurem Kali zeigen sich nach dem Eindampfen oktaëdrische Alaunkrystalle.

---

## Anhang.

G l a s. Dieser so wichtige, aus kieselsauren Salzen bestehende Körper war schon den alten Aegyptern bekannt. 314.

Man unterscheidet zwei Hauptsorten von Glas, nämlich das bleifreie und das bleihaltige. Das bleifreie ist entweder Kaliglas und schwerer schmelzbar, oder Natronglas und leicht schmelzbar; ersteres besteht der Hauptsache nach aus kieselsaurem Kali und kieselsaurem Kalke, das letztere aus kieselsaurem Natron und kieselsaurem Kalk. Nebst diesen Bestandtheilen enthält das Glas noch mehr weniger Thonerde- und Eisenverbindungen.

Das Spiegelglas enthält am wenigsten fremde Beimengungen und ist unter allen bleifreien Gläsern das feinste; es ist farblos und durchsichtig. Das Arzneiflaschen- und Fensterglas, von dem man weisses und grünes unterscheidet, enthält neben den angeführten Silicaten Thonerde und — das grüne namentlich — Eisenoxydsalze. Noch mehr fremde Körper enthält das ordinäre Glas.

Das Réaumur'sche Porzellan oder entglaste Glas ist solches Glas, welches neben amorphen Silicaten auch krystallinische enthält, es ist undurchsichtig, dem Porzellane sehr ähnlich und wird durch Glühen des gewöhnlichen Glases zwischen Asche, Gyps, u. dgl. erhalten.

Das Bleiglas enthält neben kieselsauren Alkalien kieselsaures Bleioxyd, ist weicher als das bleifreie Glas und leicht schmelzbar; man unterscheidet davon: Strass, welcher Körper sehr reich an Bleioxyd ist und zur Nachahmung der Edelsteine dient; weniger bleioxydhaltig ist das zu optischen Zwecken dienende Flintglas, am wenigsten Bleioxyd ist im Krystallglase enthalten.

Je reicher ein Glas an Kieselsäure ist, desto schwerflüssiger ist es; die Kaligläser sind schwer, die Natrongläser leicht und die Bleigläser sehr leicht schmelzbar.

Glas wird im Allgemeinen von Wasser, Säuren und Alkalien nicht angegriffen, namentlich nicht, wenn es viel Kieselsäure enthält; ist es dagegen reichhaltiger an Basen, so wird ein Theil derselben ihm bei längerer Einwirkung durch concentrirte Säuren und die Kieselsäure durch Alkalien entzogen. Es wird in der Hitze durch Chromsäure und einige andere Körper, in der Kälte von Flusssäure angegriffen, ja von letzterer aufgelöst.

Man erhält das Glas durch Zusammenschmelzen von Quarz, Pottasche und Kalk, oder von Quarz, Soda und Kalk, oder von Quarz, Pottasche oder Soda und Bleioxyd. Durch Blasen, u. dgl. Operationen wird es in Formen gebracht.

Gewöhnlich ist das so erhaltene Glas durch Kohle oder Eisensalze, im ersteren Falle gelb, im letztern grün gefärbt; es muss daher für viele Zwecke entfärbt werden, was durch Zusatz von Braunstein, Salpeter, weissen Arsenik, u. dgl. zur schmelzenden Glasmasse geschieht.

Kaligläser können in Natrongläser überführt werden, wenn man zur schmelzenden Glasmasse Kochsalz setzt, wobei sich dann an der Oberfläche die sogenannte Glasgalle absetzt, die aus Chlormetallen und Silicaten besteht.

Das Glas lässt sich verschieden färben, was dadurch geschieht, dass man der schmelzenden Masse verschiedene Körper zusetzt, so erhält man milchweisses Glas (Beinglas, Milchglas) durch Zusatz von weiss gebrannten Knochen, blaues durch Kobaltoxyd und Kupferoxyd, gelbes durch antimonsaures Kali, grüngelbes durch Uran-, wie auch durch Eisenoxyd, grünes durch Chromoxyd, violettes durch Manganoxyd, rothes durch Goldpurpur, wie auch durch Kupferoxydul, weisses durch Zinnoxyd.

Ausführlichere Belehrung über Glas können darum Nachsuchende in den Lehrbüchern der technischen Chemie und chemischen Technologie finden.

---

315. Die Producte der Verwitterung der Feldspathe sind von besonderem Interesse, da sie das Materiale zur Darstellung der Porzellan-, Steingut- und Töpferwaaren liefern.

P o r z e l l a n. Zur Darstellung dieses Körpers wird die sogenannte Porzellanerde (Kaolin) im geschlämmtem Zustande mit geschlämmtem Feldspath und gewöhnlichem Thone vermengt, mit Wasser angerührt, dann längere Zeit der Luft ausgesetzt und die bildsam gewordene Masse in Formen gebracht, die man erhitzt (gelinde brennt), dann mit einer Glasmasse, die fein gepulvert und mit Wasser zu einem Breie zerrührt wird, überzieht und nun stark brennt. Die so erhaltenen Porzellangegenstände sind halbgeschmolzen und nur mit einer dünnen Emailschichte, die auch in das Porzellan gedrungen ist, überzogen.

Das Porzellan ist hart, feuerbeständig, wird vom Wasser, vielen Säuren und Alkalien nicht afficirt, ist überdiess von sehr bekannten Eigenschaften. Es zeichnet sich durch seine Halbdurchsichtigkeit und auch dadurch aus, dass in einem amorphen Körper sich ein krystallinischer suspendirt befindet.

S t e i n g u t wird aus solchem Thone bereitet, der für sich oder im Gemenge mit andern Substanzen beim Brennen in einem halbgeschmolzenen, dem Porzellane ähnlichen Körper übergeht, dann sehr hart und undurchsichtig ist.

T ö p f e r w a a r e n sind poröse Körper, die aus dem gemeinen oder Töpferthone bereitet werden, den man von Steinen und andern Unreinigkeiten befreit, mit Wasser zu einerr plastischen Masse knetet, woraus entweder mittelst der Drehscheibe oder mittelst anderer Werkzeuge Töpfe, Kacheln, u. dgl. geformt werden, die man trocknet, mit einer Glasurmasse überzieht und dann brennt, wodurch sie ihr Wasser verlieren und in einen Zustand übergehen, in welchem sie zwar Wasser aufsaugen, aber mit selbem keine plastische Masse mehr bilden. Aehnlich verhalten sich auch die Z i e g e l.

---

316. U l t r a m a r i n ist eine im Handel vorkommende blaue Malerfarbe, die aus Natron- und Thonerdesilicat, Schwefelnatrium und Eisen besteht und sich in der Natur im L a s u r s t e i n e findet. Sie wird künstlich durch Erhitzen von Quarz, kohlensaurem Natron, Schwefel, Kohle und Alaun, Behandeln der Masse mit Wasser, Erhitzen des Rückstandes mit Schwefel und kohlensaurem Natron und wiederholtes Verbrennen des erhaltenen Körpers mit Schwefel erhalten.

---

Wir wollen hier noch nachträglich des h y d r a u l i s c h e n K a l k e s, des C e m e n t e s und ähnlicher Körper Erwähnung thun.

Einige Kalksteinarten enthalten neben kohlensaurem Kalk einige Pro-

cente Kieselsäure oder kieselsaure Thonerde, geben gebrannt und mit Wasser behandelt einen unter Wasser erhärtenden Brei, den man mit Vortheil zu Wasserbauten verwendet und hydraulischen Kalk nennt. Dieser gibt mit Sand vermengt den hydraulischen Mörtel. Wird zu Kalkbrei ein kieselsäure- und thonhaltiges Gemenge gesetzt, so erhält man künstlichen hydraulischen Mörtel oder Cement. Ein solches Gemenge ist der Trass und die Puzzuolane, beides Körper vulkanischen Ursprunges.

---

## 10. Beryllium.

Be = 7.

Syn. Glycium, Süsserdemetall. 317.

Geschichte. Die Sauerstoffverbindung dieses Metalles, die Beryllerde, wurde 1798 von Vauquelin von der Kalkerde unterschieden.

Vorkommen. Das Beryllium findet sich in der Natur nicht frei, sondern als Berylliumoxyd im Beryll und Smaragd.

Eigenschaften. Dem Zinke ähnliches Metall, von 2,1 specifischem Gewichtes, löslich in Salz- und Schwefelsäure unter Wasserstoffentwicklung, unlöslich in verdünnter, löslich in heisser concentrirter Salpetersäure, wie auch in kalter Kalilauge, wird durch Erhitzen an der Luft nicht verändert und schmilzt etwas über 700° C. Die löslichen Verbindungen dieses Metalles haben einen süssen Geschmack, daher auch das Metall Glycium — von γλυκύς, süss — genannt wurde.

Es wird ähnlich dem Aluminium, nämlich durch Zersetzung des Chlorberylliums mit Natrium erhalten.

---

### Berylliumoxyd: $Be_2O_3$.

Syn. Beryllerde, Süsserde, Glycinerde.

Geschichte und Vorkommen wurden oben besprochen.

Eigenschaften. Weisses, geruch- und geschmackloses, in Säuren lösliches, in Aetzkali (besonders nach dem Glühen) und Wasser unlösliches Pulver, das durch starkes Glühen krystallinisch wird; geht mit Säuren und Basen chemische Verbindungen ein. Das Hydrat: $Be_2O_3 + 4aq.$ ist löslich in Alkalien und Säuren, verliert in der Hitze das ganze Wasser und zieht aus der Luft Kohlensäure an.

Man erhält das Hydrat durch Fällen der Lösungen der Beryllerdesalze mit ätzenden Alkalien. Der geglühte Niederschlag ist wasserfreie Beryllerde.

---

Schwefelsaure Beryllerde: $Be_2O_3 \cdot 3SO_3 + 12aq.$ ist krystallisirbar, leicht löslich im Wasser, verwittert an der Luft, gibt beim Glühen Wasser und Schwefelsäure ab, hinterlässt reine Beryllerde, und wird durch Auflösen von kohlensaurer Beryllerde in Schwefelsäure, Abdampfen, u. dgl. erhalten.

Kohlensaure Beryllerde: $5Be_2O_3 \cdot 3CO_2 + 15aq.$, ist ein weisses, im Wasser unlösliches, in kohlensauren Alkalien und in Säuren lösliches Pulver, das beim Glühen Wasser und Kohlensäure verliert und durch Erhitzen seiner Auflösung in kohlensaurem Ammon als Niederschlag erhalten wird.

Kieselsaure Beryllerde findet sich im Beryll und Smaragd, thonsaure Beryllerde ($Be_2O_3 \cdot 3Al_2O_3$) im Chrysoberyll.

---

### Chlorberyllium: $Be_2Cl_3$.

Erhält man wasserfrei durch Behandlung eines glühenden Gemenges von Beryllerde und Kohle mit Chlorgas in Form weisser, glänzenden, an der Luft zerfliesslichen Nadeln, wasserhaltig: $Be_2Cl_3 + 12aq.$ durch Auflösen von Beryllerdehydrat in Salzsäure.

---

### Reactionen.

Die löslichen Berylliumverbindungen werden durch ätzende Alkalien und Erdalkalien weiss ($Be_2O_3 + 4aq.$), der Niederschlag ist im Ueberschusse des Fällungsmittels löslich, ebenso durch kohlensaure Alkalien gefällt.

Sie werden gallertartig präcipitirt durch Blutlaugensalz, nicht gefällt durch oxalsaures Kali und Kieselflusssäure.

---

Das Material zur Darstellung der sämmtlichen Verbindungen des Berylliums ist der Beryll, aus dem auf complicirte Weise Beryllerde abgeschieden wird.

---

## 11. Zirkonium.

$Zr = 33{,}6.$

318. Geschichte. 1824 zuerst von Berzelius dargestellt.

Vorkommmen. Als Oxyd mit Kieselsäure verbunden im Zirkon und Hyacinth, als Doppelsilicat im Eudyalit.

Eigenschaften. Kohlschwarzes, sehr poröses Pulver, das unter dem Polirstahle Metallglanz annimmt, an der Luft erhitzt zu Zirkoniumoxyd verbrennt, in gewöhnlichen Säuren fast gar nicht, dagegen sehr leicht in Flusssäure, besonders aber in einem Gemenge von Flusssäure und Salpetersäure aufgelöst wird. Durch Schmelzen mit ätzenden, kohlensauren und chlorsauren Alkalien wird es oxydirt; man erhält es durch Zersetzung des Fluorzirkoniumkaliums mit Kalium, Behandeln des Rückstandes zuerst mit Wasser und dann mit Salzsäure, wobei es rein zurückbleibt.

---

### Zirkoniumoxyd: $Zr_2O_3$.

Syn. Zirkonerde.

Geschichte. 1789 von Klaproth entdeckt.

Vorkommen. Wurde unter Zirkonium besprochen.

Eigenschaften. Wasserfrei ein weisses, hartes, rauhes Pulver, das unlöslich im Wasser, löslich in Säuren ist, im geglühten Zustande aber in letztern, mit Ausnahme der concentrirten Schwefelsäure sich nicht auflöst. Bildet zwei Hydrate, nämlich $Zr_2O_3 \cdot 3HO$ und $2Zr_2O_3 \cdot 3HO$, und wird durch Fällen eines Zirkonerdesalzes mit Ammoniakflüssigkeit als Hydrat $Zr_2O_3 \cdot 3HO$ erhalten, das in der Hitze sein Wasser verliert.

Die löslichen Zirkoniumverbindungen werden durch Ammoniak weiss ($Zr_2O_3 \cdot 3HO$) durch ätzende Alkalien ebenso (alkalihaltiges im

Ueberschusse des Fällungsmittels unlösliches Zirkonerdehydrat), durch kohlensaure Alkalien weiss (löslich im Ueberschusse des Fällungsmittels), ebenso durch oxalsaures Ammon und gelbes Blutlaugensalz, wie auch durch eine concentrirte Lösung von schwefelsaurem Kali (die Flüssigkeit reagirt dann, weil sie saures schwefelsaures Kali enthält sauer; der Niederschlag besteht aus basisch-schwefelsaurer Zirkonerde) gefällt. Sie sind von sauer adstringirendem Geschmacke und werden beim Glühen meist zersetzt.

Im Wasser löslich sind das salpetersaure ($Zr_2O_3 \cdot 3NO_5$) und schwefelsaure Salz ($Zr_2O_3 \cdot 3SO_3$) und die Chlorverbindung $Zr_2Cl_3$, die auch flüchtig ist; unlöslich ist die kohlensaure, phosphorsaure und kieselsaure Zirkonerde.

---

### 12. Norium. 319.

findet sich als Noriumoxyd $No_2O_3$, Norerde, in einigen Zirkonen und Hyacinthen und war bis jetzt von gar keiner Bedeutung für die Praxis.

### 13. Thorium.

findet sich im Thorit, Monazit und Pyrochlor als Thoriumoxyd ThO, Thorerde in Verbindung mit Säuren. Es wird aus dem Chlorthorium mittelst Natrium abgeschieden, seine Verbindungen aber meist aus dem Thorite dargestellt. Es ist wie das Vorige ohne praktische Bedeutung.

### 14. Yttrium.

### 15. Erbium.

### 16. Terbium.

Kommen in der nach ihrem Entdecker Gadolin genannten Gadoliniterde vor und heissen Gadoliniterdemetalle. Ihre Oxyde, die Yttererde, Erbinerde und Terbinerde sind nach der allgemeinen Formel: RO zusammengesetzt und bilden mit Säuren theils lösliche, theils unlösliche Salze.

### 17. Cerium.

### 18. Lanthan.

### 19. Didym.

Finden sich als Sauerstoffverbindungen, die nach der allgemeinen Formel: RO zusammengesetzt sind, im Cerit, Orthit, Ytterocerit und Gadolinit. Sie sind für die Praxis, ebenso wie ihre drei Vorgänger bislang ganz und gar ohne Bedeutung gewesen.

---

### 20. Mangan.

Mn = 27,6.

Syn. Manganium, Manganesium, Braunsteinmetall. 320.

Geschichte. Seine Existenz im Braunsteine wurde von Scheele und Bergmann 1774 bewiesen, von Gahn wurde es 1775 im metallischen Zustande abgeschieden, später von Berzelius, John u. A. genau untersucht.

Vorkommen. Es findet sich frei nirgends, dagegen in Verbindung mit andern Körpern sehr häufig in der Natur und gehört zu den am meisten verbreiteten Stoffen. Die wichtigsten natürlich vorkommenden Manganverbindungen sind der Braunstein ($MnO_2$), der Manganglanz (MnS), der Manganspath ($MnO \cdot CO_2$) und der Manganit ($Mn_2O_3 \cdot HO$).

Mangan ist ein steter Begleiter des Eisens, findet sich namentlich als kohlensaures Manganoxydul in vielen Mineralwässern, soll auch in pflanzlichen und thierischen Säften vorkommen.

Eigenschaften. Grauweisses, glänzendes, dem Gusseisen ähnliches, sehr sprödes Metall, nicht magnetisch, von 7,05 specifischem Gewichte, wird an der Luft sehr rasch oxydirt, zersetzt Wasser und Säuren mit Heftigkeit, muss wegen seiner leichten Oxydirbarkeit unter sauerstofffreien Flüssigkeiten, z. B. Steinöl, aufbewahrt werden, und wird erhalten, wenn man ein inniges Gemenge von kohlensaurem Manganoxydul und Kohle im Gebläseofen in einem mit Kohle ausgefütterten Tiegel glüht.

---

Die Verbindungen des Manganiums mit Sauerstoff sind:

| | |
|---|---|
| Manganoxydul . . . . . | $MnO$ |
| Manganoxyd . . . . . | $Mn_2O_3$ |
| Manganhyperoxyd . . . | $MnO_2$ |
| Mangansäure . . . . . | $MnO_3$ |
| Uebermangansäure . . . | $Mn_2O_7$. |

## Manganoxydul.

321. Vorkommen. In Verbindung mit Kohlensäure als Manganspath und als Bestandtheil vieler Mineralwässer.

Eigenschaften. Dunkelgrünes, schmelzbares, im Wasser unlösliches Pulver, geht an der Luft sehr bald in Manganoxyduloxyd über und bildet mit Säuren, denen gegenüber es sich als sehr starke Base verhält, theils krystallisirbare, theils unlösliche Salze. — Man erhält es am reinsten durch Glühen des kohlensauren oder oxalsauren Manganoxyduls im Wasserstoffstrome.

## Manganoxyd.

Vorkommen. Wasserfrei als Braunit (in Quadratoktaëdern), als Hydrat im Manganit.

Eigenschaften. Braunschwarzes, im Wasser unlösliches, in Säuren lösliches Pulver, bildet mit den letztern die leicht zersetzbaren Manganoxydsalze, verliert beim Erhitzen für sich oder mit Säuren Sauerstoff, geht im erstern Falle in Manganoxyduloxyd, im letztern in Manganoxydul über und wird als Hydrat durch Oxydation des aus Lösungen gefällten Oxydulhydrates an der Luft, wasserfrei durch Erhitzen des Hydrates unter Luftabschluss erhalten. Es ist eine schwache Base und verbindet sich mit Manganoxydul zu Manganoxyduloxyd, welches sich in der Natur als Hausmannit findet und durch Glühen des Manganhyperoxydes künstlich dargestellt werden kann.

## Manganhyperoxyd.

322. Syn. Braunstein, Magnesia vitriariorum, Manganum hyperoxydatum nativum.

Geschichte. Schon seit den ältesten Zeiten bekannt, nur ehedem mit Eisenerzen verwechselt.

Vorkommen. Unter den Namen Braunstein, Graubraunsteinerz und Pyrolusit in der Mineralogie bekannt, findet es sich weitverbreitet in der Natur.

Eigenschaften. Das natürlich vorkommende Manganhyperoxyd bildet vier- bis sechsseitige, graue, metallglänzende Säulen oder strahlig-krystallinische Stücke, die von 4,6 specifischem Gewichte sind, die Elektri-

zität gut leiten, ein graphitartiges, stark abfärbendes Pulver geben, geruch- und geschmacklos sind. Das künstlich dargestellte Manganhyperoxyd ist ein ebenfalls geruch- und geschmackloses Pulver von fast schwarzer Farbe und so wie das natürlich vorkommende luftbeständig und unlöslich in Wasser und Weingeist. Das Manganhyperoxyd gibt für sich erhitzt Sauerstoff aus und es bleibt Manganoyyduloxyd zurück, mit Schwefelsäure, sowie mit Salzsäure erhitzt wird es zersetzt und es entsteht im erstern Falle Sauerstoff und schwefelsaures Manganoxydul, im letztern Chlor, Manganchlorür und Wasser, denn:

$$MnO_2 + SO_3 = MnO \cdot SO_3 + O.$$
$$MnO_2 + 2HCl = MnCl + Cl + HO.$$

Mit Wasser bildet das Manganhyperoxyd mehrere Verbindungen, von denen die bekanntesten sind: $HO \cdot MnO_2$ — die sich bei Zersetzung der Mangansäure ausscheidet —, $HO \cdot 2MnO_2$ — die sich bei Behandlung der Manganoxydulsalze mit unterchlorigsauren Alkalien bildet — und $HO \cdot 3MnO_2$.

Es ist sehr dahinzustellen ob dem Braunsteine arzneiliche Wirkungen zukommen, da er ganz unlöslich — wahrscheinlich auch in den Dausäften — ist.

Der Braunstein findet sich verunreinigt mit Manganoxyd und Manganoxyduloxyd (er gibt dann auf rauhem Porzellan nicht schwarze, sondern braune Färbung), mit kohlensauren Salzen (Aufbrausen mit Säuren) und mit Schwefelantimon (entwickelt mit Schwefelsäure erhitzt Schwefelwasserstoff).

Darstellung. Man erhält das reine Manganhyperoxyd durch gelindes Erhitzen der Hydrate oder durch Schmelzen von kohlensaurem Manganoxydul mit chlorsaurem Kali und Behandeln der Masse mit Wasser, es bleibt unsere Verbindung als unlöslich zurück. Von der Darstellung der Hydrate war oben die Rede.

Anwendung. In der Chemie und Pharmacie zur Erzeugung von Sauerstoff, Chlor, Brom, Jod, u. A. m., in der Technik zum Entfärben des Glases und in der Heilkunde innerlich bei Syphilis, Scorbut, Chlorose äusserlich bei chronischen Exanthemen, Geschwüren, u. dgl. (ob mit Erfolg?).

---

## Mangansäure.

Ist im freien Zustande nicht bekannt, entsteht in Verbindung mit Basen stets, wenn Braunstein mit Alkalien unter Abschluss der Luft geglüht wird. Die Salze dieser Säure sind dunkelgrün gefärbt, theils im Wasser löslich, theils unlöslich, und den schwefelsauren und chromsauren isomorph; die löslichen zersetzen sich mit reinem Wasser in Berührung, wie auch an der Luft, in übermangansaures Salz und Manganhyperoxyd, was unter Farbenwechsel vor sich geht, da die ursprünglich grüne Lösung eine rothe Farbe annimmt. $3MnO_3 = MnO_2 + Mn_2O_7$. In kalihaltigem Wasser sind viele mangansaure Salze ohne Zersetzung löslich. 323.

Wegen der besprochenen Farbenveränderung hat man die mangansauren Salze mineralisches Chamäleon genannt.

## Uebermangansäure.

Ist im freien Zustande nur in wässeriger Lösung bekannt, die eine carminrothe Farbe besitzt, bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei höherer (bei 30° C.) schnell in Sauerstoff und Manganhyperoxyd zerfällt ($Mn_2O_7 = 2MnO_2 + 3O$), bleichend und im hohen Grade oxydirend wirkt.

Die übermangansauren Salze sind im Wasser mit rother Farbe

löslich, werden durch leicht oxydirbare Substanzen entfärbt und reducirt, durch concentrirte Schwefelsäure unter Feuererscheinung zersetzt, detoniren, wenn man sie mit brennbaren Körpern zusammenreibt, und sind den überchlorsauren Salzen isomorph. Sie entstehen bei Auflösen der mangansauren Salze in reinem Wasser und die Uebermangansäure wird aus ihnen mittelst Schwefelsäure abgeschieden, wozu man bestens das Barytsalz verwendet.

## Manganoxydulsalze.

### Kohlensaures Manganoxydul: $MnO \cdot CO_2$.

324. Vorkommen. Findet sich in der Natur als Manganspath in Rhomboëdern krystallisirt, wie auch in einigen Mineralwässern.

Eigenschaften. Weisses oder gelblichweisses, luftbeständiges Pulver, unlöslich im Wasser, löslich in Säuren, geht in verschlossenen Gefässen erhitzt in Manganoxydul, in offenen geglüht in Manganoxyduloxyd über, ist in kohlensäurehaltigem Wasser löslich und wird durch Vermischen der Lösungen eines Manganoxydulsalzes mit einem kohlensauren Alkali als Niederschlag erhalten, z. B.

$$MnCl + NaO \cdot CO_2 = MnO \cdot CO_2 + NaCl.$$

### Schwefelsaures Manganoxydul: $MnO \cdot SO_3$.

Eigenschaften. Durchsichtige, blassröthliche Krystalle, die keinen Geruch, aber einen süsslich-salzigen Geschmack besitzen, im Wasser leicht löslich sind, an der Luft verwittern und in schwacher Glühhitze unverändert bleiben. Sie enthalten unterhalb 6° C. 7 Aequivalente Krystallwasser und haben die Form des schwefelsauren Eisenoxyduls (schiefe rhomboïdale Prismen), zwischen 7° und 20° C. dargestellt enthalten sie 5 Aequivalente aq. und haben die Form des Kupfervitriols zwischen 20° und 30° C. gewonnen enthalten sie 4aq. und bilden gerade rhombische Säulen. Die Krystalle verlieren beim Erhitzen auf 200° ihr Krystallwasser, nur ein Aequivalent wird hartnäckig zurückgehalten (Halhydratwasser), welches erst in der Glühhitze entweicht.

Es sind mehrere Doppelsalze von schwefelsaurem Manganoxydul mit schwefelsauren Alkalien bekannt.

Dieses Mangansalz soll in kleinen Dosen einverleibt die Gallensecretion vermehren, in grossen als ätzendes Gift wirken; es lässt sich indess wenig über das toxisch-pharmakodynamische Verhalten dieses Körpers sagen, da er noch wenig erforscht ist.

Darstellung. Entweder durch Auflösen des kohlensauren Manganoxyduls in Schwefelsäure ($MnO \cdot CO_2 + SO_3 = MnO \cdot SO_3 + CO_2$), oder durch Behandlung des Braunsteins mit dieser Säure unter Mitwirkung von Wärme ($MnO_2 + SO_3 = MnO \cdot SO_3 + O$). Im letztern Falle enthält das Präparat gewöhnlich etwas schwefelsaures Eisenoxydul (von den Verunreinigungen des Braunsteins), das man durch mässiges Glühen, wobei es in seine Bestandtheile zerfällt, Schwefelsäure fahren und unlösliches Eisenoxydul zurücklässt, und Behandeln des Rückstandes mit Wasser entfernen kann. Die filtrirte Flüssigkeit wird nun abgedampft und krystallisirt.

Medicinische Anwendung erleidet dieser Körper — obgleich sehr selten — in Krankheiten mit anormaler Gallenabsonderung, bei Chlorose, u. dgl.

## Manganoxydsalz.

### Schwefelsaures Manganoxyd: $Mn_2O_3 \cdot 3SO_3$.

Entsteht, wenn man Manganhyperoxyd oder Manganoxyd mit concentrirter Schwefelsäure digerirt. Es ist ein grünes, im Wasser mit rother Farbe lösliches Pulver, welche Lösung sehr leicht zersetzbar ist und mit reducirenden Körper zusammengebracht entfärbt wird, indem das Oxydsalz in Oxydulsalz übergeht. 325.

Es verbindet sich mit den schwefelsauren Alkalien zu den Thonerdealaunen iscmorphen Verbindungen, von denen der
Kalimanganalaun: $KaO \cdot SO_3 + Mn_2O_3 \cdot 3SO_3 + 24aq.$
und der Ammonmanganalaun: $AmO \cdot SO_3 + Mn_2O_3 \cdot 3SO_3 + 24aq.$
leicht und der Natronmanganalaun: $NaO \cdot SO_3 + Mn_2O_3 \cdot 3SO_3 + 24aq.$
schwierig krystallisirt. Uebrigens werden diese Alaune durch Wasser und in der Hitze zersetzt.

---

## Manganchlorür: MnCl.

Sn. Manganesium chloruratum, salzsaures Manganoxydul.

Eigenschaften. Rosenröthliche, durchsichtige, 4seitige Tafeln mit 4aq. oder eine ebenso gefärbte Salzmasse, an der Luft feucht werdend, sich darin allmälig zersetzend, sehr leicht löslich in Wasser, wie auch in Alkohol; mit letzterem bildet das Manganchlorür eine krystallisirte Verbindung, die 2 Aequivalente Alkohol anstatt des Hydratwassers enthält. Das wasserfreie Salz stellt eine röthliche, leicht schmelzbare, blättrig krystallinische Masse dar, die Neigung hat sich mit andern Metallchlorüren zu krystallisirbaren Verbindungen zu vereinigen.

In seinen pharmakodynamisch-toxischen Verhältnissen kommt dieser Körper fast ganz mit dem $MnO \cdot SO_3$ überein, nur scheint er mehr tonisch zu wirken.

Darstellung. Man erhält das Manganchlorür durch Erhitzen des Braunsteins mit Salzsäure ($MnO_2 + 2HCl = MnCl + Cl + HO$), Behandeln der wegen des Eisengehaltes des Braunsteins immer noch Eisenchlorür enthaltenden Flüssigkeit mit kohlensaurem Manganoxydul ($FeCl + MnO \cdot CO_2 = MnCl + FeO \cdot CO_2$), wodurch das Eisen als kohlensaures Eisenoxydul gefällt wird, Filtriren und Abdampfen bis zur Syrupdicke. Die sich ausscheidenden Krystalle lässt man trocknen und bewahrt sie in gut schliessenden Gefässen auf.

Anwendung. Einige Aerzte wenden es innerlich und in wässeriger Lösung auch äusserlich an gegen chronische Exantheme, Scorbut, Syphilis und als blutstillendes Mittel. Auch bedienen sich die Färber dieses Präparates.

Das Manganchlorid: $Mn_2Cl_3$, welches entsteht, wenn man Manganoxyd in der Kälte mit Salzsäure behandelt ($Mn_2O_3 + 3HCl = Mn_2Cl_3 + 3HO$) und das Mangansuperchlorid: $Mn_2Cl_7$ sind ohne praktisches Interesse.

---

## Schwefelmangan.

Das Mangansulphuret: MnS findet sich in der Natur als Manganglanz oder Manganblende, das Manganbisulphuret: $MnS_2$ als Hauerit. Das Sulphuret ist ein grünes, in den meisten Säuren lösliches Pulver, welches sich an der Luft oxydirt, mit Wasser, wie auch mit 326.

Sulphobasen und Manganoxyd verbindet, und entsteht, wenn man Manganhyperoxyd mit Schwefel erhitzt, denn:

$$MnO_2 + 2S = MnS + SO_2.$$

---

## Reactionen.

Die löslichen Manganoxydulsalze werden durch caustische Alkalien weiss (Manganoxydulhydrat, welches an der Luft wegen Oxydation braun wird), durch Aetzammoniak unvollständig (bei Gegenwart von AmCl oder freier Säure gar nicht), durch kohlensaure Alkalien weiss ($MnO \cdot CO_2$), durch Schwefelwasserstoff in neutralen und alkalischen, durch Schwefelammonium auch in sauern Lösungen fleischfarben ($MnS \cdot HO$, löslich in Säuren), durch gelbes Blutlaugensalz weiss, durch rothes braun, durch Chlor braunschwarz ($MnO \cdot HO$) gefällt.

Die Manganoxydsalze sind meist im Wasser löslich und sehr leicht zersetzbar, werden durch Alkalien braun ($Mn_2O_3 \cdot HO$) durch kohlensaure Alkalien ebenso gefällt, im letztern Falle entweicht Kohlensäure. Von den mangansauren und übermangansauren Salzen war schon oben die Rede.

Wenn man auf Mennige oder auf Bleihyperoxyd eine Manganoxydulsalzlösung und Salpetersäure einwirken lässt, so entsteht wegen der gebildeten Uebermangansäure eine purpurrothe Färbung.

Die geringsten Mengen Mangan kann man in einem Körper dadurch nachweisen, dass man ihn mit Salpeter und Soda gemengt auf dem Platinbleche in der äussern Löthrohrflamme erhitzt; bei Gegenwart von Mangan entsteht eine grüne Färbung — von $NaO \cdot MnO_3$ — die beim Erkalten der Masse in eine blaugrüne übergeht.

Die Borax- und Phosphorsalzperle werden durch Manganverbindungen in der äussern Löthrohrflamme zu violetten Gläsern, in der innern Flamme werden letztere entfärbt.

---

## 21. Eisen.

Fe = 28.

327. Syn. Ferrum, Mars. — Ist seit den ältesten Zeiten bekannt.

Vorkommen. Das Eisen ist das am meisten verbreitete Metall, es findet sich in allen drei Reichen der Natur. Im Mineralreiche, obschon selten gediegen, wie am Ural und in den vereinigten Staaten von Nord-Amerika, doch ungemein häufig in seinen Erzen, von denen die wichtigern sind: der Magneteisenstein ($FeO \cdot Fe_2O_3$), der Rotheisenstein oder Blutstein, der Eisenglimmer und der Eisenglanz ($Fe_2O_3$), der Spatheisenstein ($FeO \cdot CO_2$), der Brauneisenstein ($Fe_2O_3 \cdot 3HO$), der Raseneisenstein, das Sumpferz ($Fe_2O_3 \cdot PO_5$), ferner der Magnetkies ($Fe_7S_8$), der Schwefelkies ($FeS_2$), u. s. f. Das Meteoreisen unterscheidet sich vom tellurischen Eisen dadurch, dass es nickelhaltig ist. Das Eisen findet sich ferner in vielen Mineralwässern aufgelöst, namentlich als kohlensaures Eisenoxydul, es findet sich als Eisenchlorür im Magensafte, in Verbindung mit Proteinsubstanzen im rothen Blutfarbestoffe, als Eisenoxyd im Harne, wie auch in den meisten andern thierischen Flüssigkeiten. Auch ist es ein integrirender Bestandtheil der pflanzlichen Organismen.

Eigenschaften. Das reine Eisen ist fast silberweiss, hat ein specifisches Gewicht von 7,843, zeigt krystallinischen Bruch, ist dehn- und

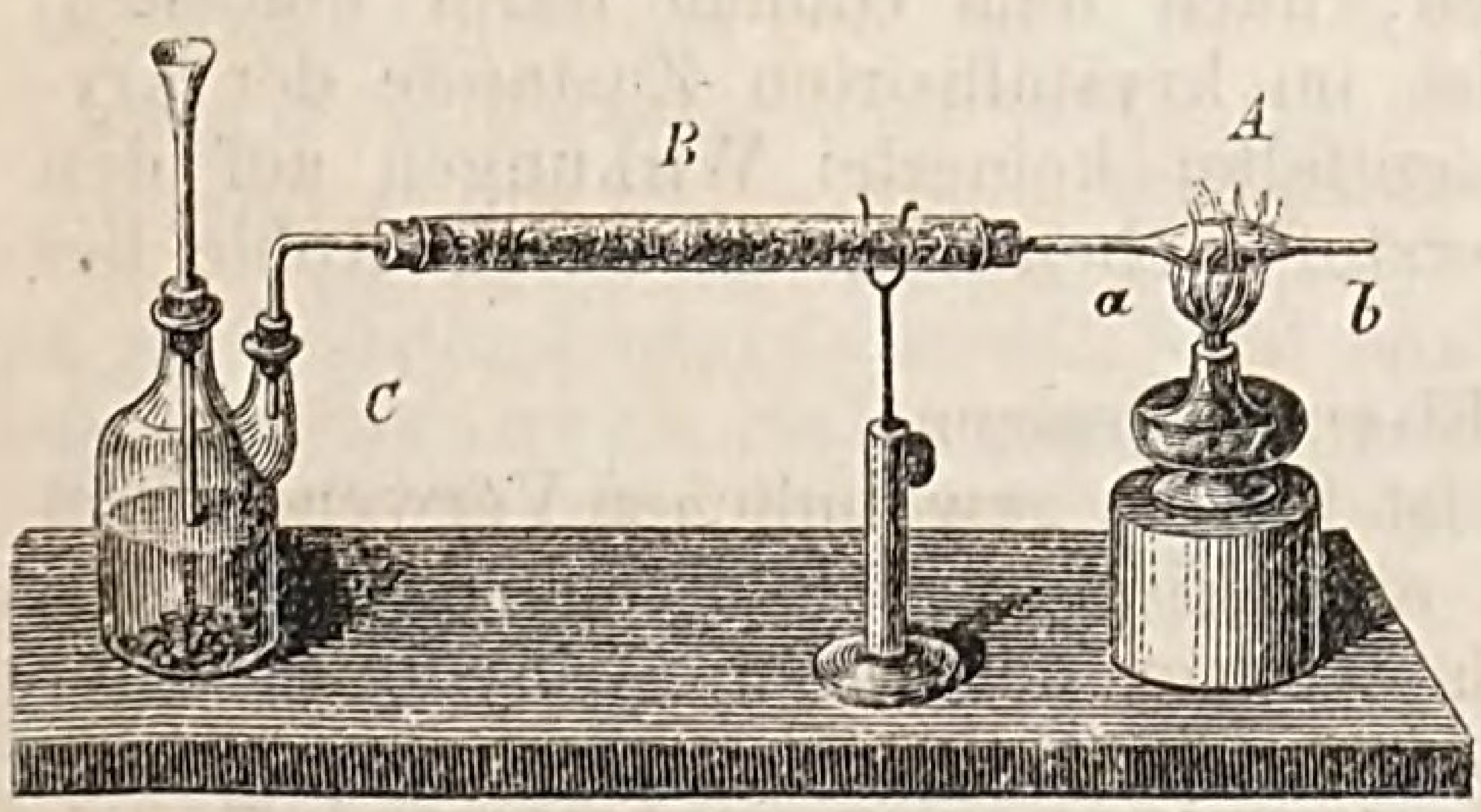
streckbar, zeigt grosse Festigkeit und Zähigkeit, ist magnetisch, an trockener Luft beständig, rostet an feuchter, d. h. überzieht sich allmälig mit einem braunen aus Eisenoxydhydrat und etwas kohlensaurem Ammon bestehenden Pulver, lässt sich in der Glühhitze schweissen, schmilzt bei 1500° C., zeigt Neigung zum Krystallisiren und erscheint im krystallisirten Zustande in Gestalten, deren Grundform Würfel und auch Oktaëder sind. Es ist geruch- und geschmacklos, in Wasser und conc. Salpetersäure unlöslich, wird von luftfreiem Wasser nicht oxydirt, ist löslich in Salzsäure, Schwefelsäure, verdünnter Salpetersäure, Königswasser, und bei Zutritt der Luft auch in organischen Säuren. Im feinzertheilten Zustande, wie es durch Glühen des reinen Eisenoxydes in einem Strome Wasserstoffgases erhalten wird, ist es ein schwarzes Pulver und pyrophorisch.

Das Eisen lässt sich in einem Zustande erhalten, in dem es in Salpetersäure von 1,3 spec. Gewichte unlöslich ist und sich auch in andern Beziehungen passiv verhält; man nennt diesen Zustand den passiven Zustand des Eisens und bringt ihn zu Stande, indem man einen Eisendraht entweder öfter in conc. Salpetersäure taucht und mit Wasser abwäscht, oder einige Secunden lang in die Spiritusflamme hält, so oberflächlich oxydiren lässt, und ihn nach dem Erkalten allmälig, und zwar mit dem oxydirten Ende voran, in Salpetersäure taucht, oder mit einem Platindrahte in Berührung in conc. Salpetersäure bringt. Jedenfalls rührt die Passivität des Eisens von der gebildeten feinen Oxydschichte her, denn es geht in Berührung mit solchen Körpern die die Oxydschicht lösen also gleich in den gewöhnlichen Zustand über. — Wird Eisen mit einer dünnen Zinkschichte überzogen, so wird es negativ elektrisch, lässt sich vollkommen unverändert aufbewahren und heisst in diesem Zustande galvanisirtes Eisen. Wird Eisen an der Luft erhitzt, so überzieht es sich mit einer dünnen Schichte, die aus Eisenoxyduloxyd besteht, beim Hämmern abspringt und desshalb Eisenhammerschlag heisst.

Von den verschiedenen Eisensorten, wie von der Metallurgie des Eisens wird unten die Rede sein, hier nur noch, dass sich Eisen mit sehr vielen Körpern und oft unter Feuererscheinung verbindet mit Quecksilber aber sich nicht amalgamiren lässt.

Darstellung. In Pulverform erhält man das chemisch reine Eisen 328.
durch Reduction des reinen Eisenoxydes im Wasserstoffstrome, was in einem Fig. 17. dargestellten Apparate vorgenommen wird. In C wird aus Zink und verdünnter Schwefelsäure Wasserstoff entwikkelt, den man durch die Chlorcalciumröhre B — behufs der Trocknung — gehen lässt, in der Kugel A der Röhre a b befindet sich das durch die untergestellte Spirituslampe erhitzte Eisenoxyd. Die Frage, welcher Vorgang hierbei Statt hat, kann sich jeder Leser mit Leichtigkeit selbst beantworten.

Fig. 17.




Von der Anwendung und Wirkung des Eisens und seiner Verbindungen unten.

Die Sauerstoffverbindungen des Eisens sind:

Eisenoxydul . . $FeO$

Eisenoxyd . . . $Fe_2O_3$

Eisensäure . . $FeO_3$ und die Verbindung von Eisenoxydul mit Eisenoxyd:

das Eisenoxyduloxyd $Fe_3O_4 = FeO \cdot Fe_2O_3$.

Eisenoxydul. Diese starke Base findet sich in Verbindung mit Säuren in der Natur häufig. Sie ist sowohl wasserfrei, als auch als Hydrat bekannt, äussert ein ungemein grosses Vereinigungsstreben zum Sauerstoffe und verwandelt sich damit oder mit Luft zusammengebracht alsogleich in Eisenoxyd.

Wasserfrei erhält man das Eisenoxydul durch Erhitzen von Eisenoxyd im Wasserstoffstrome, jedoch darf nicht so stark erhitzt werden, als wie diess bei der Eisendarstellung erforderlich ist; als Hydrat durch Fällen einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul oder von Eisenchlorür mit Aetzkalilauge.

$FeCl + KaO \cdot HO = FeO \cdot HO + KaCl$. — Die Eisenoxydulsalze sind theils löslich, theils unlöslich, haben einen tintenartigen Geschmack, sind wasserfrei weiss, im wasserhaltigen Zustande bläulich-grün, werden sehr leicht oxydirt und in der Hitze zersetzt.

---

## Eisenoxyd.

329. Syn. Ferrum oxydatum rubrum, Crocus martis adstringens, Eisenperoxyd.

Geschichte. War schon dem Ali Geber bekannt.

Vorkommen. Es findet sich in der Natur als Rotheisenstein, Eisenglanz und Blutstein, Lapis Haematites, welch' letzterer in mehrere Pharmakopöen aufgenommen ist; kommt ferner in Pflanzen- und thierischen Aschen, wie auch präformirt in Säften vor. Mit Thon gemengt bildet es den Röthel.

Eigenschaften. Das natürlich als Blutstein vorkommende Eisenoxyd erscheint in harten, glänzenden, faserigen, rothen Stücken, das künstlich dargestellte ist entweder ein krystallinisches oder ein amorphes rothes Pulver, in beiden Fällen ist das Eisenoxyd geruch- und geschmacklos, unlöslich im Wasser, in Säuren löslich, nach dem Glühen darin unlöslich, damit die Eisenoxydsalze bildend, ist im krystallisirten Zustande der krystallisirten Thonerde isomorph und entfaltet keinerlei Wirkungen auf den Organismus. Es wird durch Wasserstoff, ebenso auch durch Kohle bei hoher Temperatur reducirt.

Vom Eisenoxydhydrate unter Eisenoxydsalzen.

Darstellung. Der Blutstein ist für die gewöhnlichen Verwendungen hinlänglich rein; beabsichtiget man aber Eisenoxyd künstlich darzustellen, so erhält man selbes entweder durch Erhitzen des Eisenoxydhydrats, oder des salpetersauren Eisenoxydes, oder durch Glühen des Eisenvitriols (der Rückstand ist dann unreines Eisenoxyd, Colcothar, Caput mortuum, Engelroth,) oder eines Gemenges von Eisenvitriol und Kochsalz und Behandeln des Rückstandes mit Wasser, oder endlich durch Verpuffen von Eisenfeile mit Salpeter. In beiden letzteren Fällen enthält man krystallinisches Eisenoxyd. — $4(FeO \cdot SO_3) + 3NaCl + HO = Fe_2O_3 + 2FeCl + HCl + SO_2 + 3(NaO \cdot SO_3)$.

Anwendung findet dieser Körper in der Heilkunde nicht mehr, da-

gegen in der Chemie und Pharmacie zur Darstellung von Präparaten, in der Technik als Polirmittel und Malerfarbe.

Die Eisenoxydsalze sind im wasserfreien Zustande weiss, im wasserhaltigen gelb oder gelbroth, im Wasser theils löslich, theils unlöslich, reagiren sauer und werden beim Erhitzen zersetzt.

---

## Eisenoxyduloxyd.

Syn. Ferrum oxydato-oxydulatum, Aethiops martialis, Eisenmohr. 330.

Vorkommen. Findet sich in Oktaëdern krystallisirt als Magneteisenstein.

Eigenschaften. Künstlich dargestellt ein schwarzes, geruch- und geschmackloses, im Wasser unlösliches, in Säuren ohne Rückstand lösliches Pulver, welches beim längeren Liegen an der Luft, in Folge des Ueberganges des Eisenoxyduls in Eisenoxyd, braun wird.

Darstellung. Nach der Pharm. austr. erhält man es, wenn man eine Auflösung von ℥jv schwefelsauren Eisenoxyduls in ʒvj conc. Schwefelsäure enthaltendem Wasser so lange mit Salpetersäure versetzt, bis Ammoniakflüssigkeit einen rothbraunen Niederschlag hervorbringt, somit das Eisenoxydulsalz in Oxydsalz umgewandelt ist. Dieser Flüssigkeit setzt man nun eine Auflösung von ℥jj schwefelsaurem Eisenoxydul zu und hat so eine Flüssigkeit vor sich, die schwefelsaures Eisenoxydul und schwefelsaures Eisenoxyd enthält. Hierzu wird reine Ammoniakflüssigkeit so lange getröpfelt als noch ein Niederschlag entsteht, der duch einiges Kochen mit der Flüssigkeit seine gelatinöse Beschaffenheit verliert und sich in ein schwarzes Pulver verwandelt, das man am Filter sammelt, aussüsst und trocknet. Das auf diese Weise erhaltene Präparat ist reines Eisenoxyduloxyd. Das nach andern Pharmakopöen durch Glühen von Eisenoxyd mit Oel erhaltene Präparat (Pharm. saxon.) ist kohlehaltig und besteht aus wechselnden Mengen von Eisenoxydul und Eisenoxyd.

Anwendung erleidet der Magneteisenstein in der Physik zu Experimenten und zur Erzeugung von Magneten; der Eisenmohr wird in der Heilkunde innerlich verwendet bei Anomalien der Menstruation, Chlorose, Scropheln, Schleimflüssen und in verschiedenen Nervenkrankheiten.

---

## Eisensäure

ist im isolirten Zustande nicht, wohl aher in Verbindung mit Basen bekannt. Die eisensauren Salze, hier speciell das Kalisalz, entstehen, wenn man Eisenoxyd, Salpeter und Aetzkali schwach glüht. Sie sind den mangansauren isomorph, verhalten sich auch im Uebrigen denselben ähnlich und werden daher auch zum Unterschiede vom Manganchamäleon Eisenchamäleon genannt. Die Auflösungen zersetzen sich leicht, lassen Eisenoxydhydrat fallen und es entweicht Sauerstoff.

Leitet man Chlorgas in concentrirte Kalilauge, in der sich Eisenoxydhydrat suspendirt befindet, so resultirt eine Lösung von eisensaurem Kali.

$Fe_2O_3 \cdot HO + Cl + KaO = KaO \cdot FeO_3 + FeCl + HO.$

---

## Eisenoxydulsalze.

### Kohlensaures Eisenoxydul: $FeO \cdot CO_2$.

331. Vorkommen. In einigen Mineralwässern aufgelöst (Stahlwässer), krystallisirt als Spatheisenstein und Junckerit, krystallinisch als Sphärosiderit.

Eigenschaften. Ist ein weisses, geruch- und geschmackloses Pulver, das an der Luft äusserst rasch Sauerstoff anzieht und Kohlensäure verliert, anfänglich grün (Eisenoxyduloxydhydrat), dann braun wird, ebenso in der Hitze Kohlensäure fahren lässt, sich in Säuren leicht, in reinem Wasser nicht, dagegen in ziemlicher Menge in kohlensäurehaltigem auflöst, indem saures, kohlensaures Eisenoxydul entsteht, das im Wasser löslich ist. Es wird erhalten, wenn man die Lösung des reinen schwefelsauren Eisenoxyduls in luftfreiem Wasser mit einer luftfreien Lösung von reinem kohlensaurem Natron vermischt, den erhaltenen weissen Niederschlag so schnell als möglich sammelt, vor Luftzutritt geschützt aussüsst, schnell trocknet und in gut schliessbaren Gefässen aufbewahrt; allein trotz aller nur möglichen Vorsicht zersetzt sich das Präparat und man erhält im günstigsten Falle ein graugrünliches Pulver. Wird das Auswaschen mit Zuckerwasser vorgenommen, das Präparat mit Zucker vermengt in einem kohlensäurehaltigem Raume rasch getrocknet, so ist es haltbarer. Daher haben die Pharmakopöen und auch die Pharm. austr. aufgenommen das

### Ferrum carbonicum saccharatum.

Syn. Carbonas ferri saccharatus. —

Das zuckerhaltige kohlensaure Eisenoxydul ist ein graugrünliches, an trockener Luft im trockenen Zustande unveränderliches Pulver, gibt an Wasser seinen Zuckergehalt ab, verhält sich im Uebrigen dem obigen Körper gleich.

Es muss sich in Säuren ohne Rückstand lösen und darf keine fremden Metalle enthalten. Es gehört, wie die Eisenmittel überhaupt, zu den tonisch-solvirenden Arzneien.

Darstellung. Man vermengt eine kochende Lösung von kohlensaurem Natron mit einer luftfreien schwefelsauren Eisenoxydullösung so lange, als noch ein Niederschlag entsteht, den man schnell sammelt, mit heissem Wasser auswäscht und auspresst, den Rückstand mit dem gleichen Gewichte weissen Zuckers verreibt, in gelinder Wärme trocknet und in gut zu schliessenden Gefässen aufbewahrt.

Anwendung findet dieser Körper in der Medicin innerlich in ähnlichen Fällen wie der Eisenmohr.

---

### Schwefelsaures Eisenoxydul.

$FeO \cdot SO_3$; krystallisirt: $FeO \cdot SO_3 + 7aq$.

332. Syn. Ferrum sulphuricum oxydulatum, Sulphas oxyduli ferri, Vitriolum martis seu viride, Eisenvitriol, grüner Vitriol, Kupferwasser.

Geschichte. Der Eisenvitriol ist seit den ältesten Zeiten bekannt, er wird von Plinius als Chalcanthum erwähnt. Die erste Beschreibung dieses Körpers findet sich bei Albertus Magnus; seine Bereitung aus Schwefelkies machte Basilius Valentinus bekannt.

Vorkommen. Findet sich in einigen Grubenwässern aufgelöst und entsteht durch Oxydation des Schwefeleisens.

Eigenschaften. Das reine schwefelsaure Eisenoxydul krystallisirt in blassbläulich-grünen, schiefen, rhomboïdalen Prismen, die geruchlos sind, einen säuerlich-zusammenziehend tintenartigen Geschmack besitzen, an trockener Luft verwittern, also ihr sämmtliches Krystallwasser verlieren und zu einem weissen Pulver zerfallen, im Weingeiste unlöslich sind, sich in 2 Theilen kaltem und $^{3}/_{4}$ Theilen heissem Wasser lösen, welche Solution, wenn oxydfrei neutral, wenn oxydhaltig sauer reagirt, aus der Luft Sauerstoff aufnimmt und ein gelbes Pulver, basisch-schwefelsaures Eisenoxyd, fallen lässt. Eine solche Lösung lässt sich durch hineingeworfene Eisenstückchen unverändert erhalten, und hat sich basisch-schwefelsaures Eisenoxyd ausgeschieden, so wird dieses beim Kochen der Flüssigkeit mit Eisen wieder zu schwefelsaurem Eisenoxydul reducirt und man hat eine klare Lösung; diese nimmt, wie beim Stickstoffoxyde gelehrt wurde, sehr viel von diesem Gase auf und färbt sich dunkelbraun, fast schwarz. Enthält der Eisenvitriol keine fremden Beimengungen, so namentlich kein schwefelsaures Eisenoxyd, so ist er ein an der Luft sehr beständiger Körper, während er verunreinigt nicht nur verwittert, sondern auch sich zum Theile in basisch-schwefelsaures Eisenoxyd verwandelt.

Ueber 100° C. erhitzt verliert er 6aq., das siebente Aequivalent hält er hartnäckig noch über 250° C. zurück und verliert selbes erst beim vorsichtigen Erhitzen gegen 300° C. In höherer Temperatur geht er in basisch-schwefelsaures Eisenoxyd über, welches in der Glühhitze zersetzt wird und Caput mortuum vitrioli hinterlässt.

Das schwefelsaure Eisenoxydul hat Neigung mit den schwefelsauren Alkalien Doppelsalze zu bilden.

Pharmakodynamisch gehört unser Salz zu den tonisch adstringirenden Mitteln, in grossen Dosen zu den adstringirenden Giften.

Zu medicinischen und chemischen Zwecken muss der Eisenvitriol frei von Verunreinigungen, namentlich Kupfer- und Zinkvitriol, sein.

Darstellung. Im Grossen lässt man behufs seiner Gewinnung Ei- 333.
senkies verwittern, der also dabei sich in schwefelsaures Eisenoxydul verwandelt. Die Masse wird mit Wasser ausgezogen, die Lösung abgedampft und zum Krystallisiren gebracht. Der mit schwefelsaurem Kupferoxyd zusammenkrystallisirte Eisenvitriol führt den Namen des gemischten oder Adlervitriols.

Rein erhält man das schwefelsaure Eisenoxydul durch Auflösen reiner Eisenfeile in verdünnter Schwefelsäure — es muss wegen Vermeidung der Bildung von Eisenoxydsalz und der Auflösung fremder Metalle immer ein Ueberschuss an Eisen sein —, Filtriren der Flüssigkeit, Hinzusetzen von Schwefelsäure — um das etwa entstandene Eisenoxydsalz in Lösung zu erhalten —, Abdampfen und Krystallisirenlassen. Die erhaltenen Krystalle werden getrocknet und in gutschliessenden Flaschen aufbewahrt.

Wenn man die erwärmte concentrirte Lösung dieses Salzes mit Weingeist versetzt, so fällt schwefelsaures Eisenoxydul chemisch rein heraus. Das Pulver wird gesammelt, mit Weingeist gewaschen und getrocknet.

Anwendung findet dieser Körper sehr häufig und in sehr ausgedehntem Maasse in allen Zweigen, so bedient man sich desselben in der Chemie und Pharmacie, in der Technik und Medicin, als Reagens, zur Analyse, zur Darstellung von Präparaten, in der Färberei; als innerliches Mittel bei passiven Blutungen und in allen jenen Fällen, wo stärkere Eisenmittel indicirt sind, äusserlich bei chronischen Exanthemen, u. dgl.

### Phosphorsaures Eisenoxydul: $3FeO \cdot {}_cPO_5$.

Syn. Ferrum phosphoricum oxydulatum, Phosphas ferrosus.

Vorkommen. Findet sich in der Natur in Verbindung mit phosphorsaurem Eisenoxyde als Vivianit oder Eisenblau [$2(3FeO \cdot {}_cPO_5 +$ 8aq.) + ($3Fe_2O_3 \cdot 2\,{}_cPO_5 +$ 8aq.)].

Eigenschaften. Weisses, geruch- und geschmackloses Pulver, das besonders im feuchten Zustande an der Luft in phosphorsaures Eisenoxyduloxyd übergeht und eine blaugraue Farbe annimmt, im Wasser unlöslich, in Salpeter- und Salzsäure in gelinder Wärme löslich ist und mit Kohle erhitzt zu Phosphoreisen reducirt wird. Behufs der

Darstellung setzt man zu einer Lösung des reinen schwefelsauren Eisenoxyduls so lange phosphorsaure Natronlösung als noch ein Niederschlag entsteht, den man sammelt, aussüsst und trocknet.

Anwendung findet dieser Körper in der Medicin innerlich; er gehört zu den milden (also tonisch-solvirend und nicht adstringirend wirkenden) Eisenmitteln.

---

## Eisenoxydsalze.

### Eisenoxydhydrat: $Fe_2O_3 \cdot 3HO$.

334. Syn. Ferrum oxydatum hydricum vel fuscum, Crocus martis aperitivus.

Geschichte. War schon im Mittelalter bekannt; wurde 1834 von Bunsen und Berthold als Antidot bei Vergiftungen mit arseniger Säure empfohlen.

Vorkommen. Zumeist als Brauneisenstein im Mineralreiche, ferner als ocherartiger Absatz in Eisenwässern.

Eigenschaften. Das künstlich erzeugte Eisenoxydhydrat ist ein rothbraunes, geruch- und geschmackloses, luftbeständiges, im Wasser unlösliches, in Säuren dagegen lösliches Pulver, welches in der Glühhitze seines Hydratwassers verlustig geht, bei längerer Digestion krystallinisch wird, dann nach der Formel $2Fe_2O_3 \cdot 3HO$ zusammengesetzt ist und sich nicht mehr in Essigsäure löst.

Darstellung. Man erhält diesen Körper durch Fällen einer Eisenchloridlösung mit Ammoniakflüssigkeit ($Fe_2Cl_3 + 3H_3N + xHO = Fe_2O_3 \cdot 3HO + 3H_4NCl$), Sammeln und Aussüssen des erhaltenen Niederschlages, Trocknen, etc.

Anwendung findet dieser Körper meist als Antidot bei Vergiftungen mit arseniger Säure, zu welchem Behufe er in viele Pharmakopöen, so auch in die Pharm. austr. und Pharm. boruss. als im Wasser suspendirt aufgenommen wurde unter der Bezeichnung

### Ferrum oxydatum hydricum in aqua.

Syn. Antidotum arsenici album. —

Frisch gefälltes, aus ℥iij krystallisirtem $Fe_2Cl_3$ bereitetes Eisenoxydhydrat wird so lange mit destillirtem Wasser vermengt, bis das Gesammtgewicht 4 Pfunde beträgt.

Bei jedesmaligem Gebrauche ist die sonst in gut schliessenden Gefässen aufzubewahrende, rothbraune Flüssigkeit umzuschütteln. Wegen des Umstandes, dass das im Wasser suspendirte Eisenoxydhydrat in den krystallinischen Zustand übergeht und dann mehr Zeit zur Vereinigung mit der arsenigen Säure braucht, ist die Flüssigkeit öfter im Jahre in den Apotheken zu bereiten.

---

## Schwefelsaures Eisenoxyd.

Es sind mehrere Verbindungen des Eisenoxydes mit der Schwefelsäure genauer bekannt, nämlich das neutrale, in Chile vorkommende, Salz: $Fe_2O_3 \cdot 3SO_3$, das zweidrittelsaure: $Fe_2O_3 \cdot 2SO_3$, das drittelsaure: $Fe_2O_3 \cdot SO_3$ und das neuntelsaure: $2(3Fe_2O_3 \cdot SO_3) + 9aq$. 335.

Das neutrale Salz ist weiss, löslich im Wasser, unlöslich in concentrirter Schwefelsäure, wird wie alle schwefelsauren Eisenoxyde in der Glühhitze zersetzt und hinterlässt Eisenoxyd, verbindet sich mit schwefelsaurem Eisenoxydul, wie auch mit den schwefelsauren Alkalien zu den Thonerde-Alaunen isomorphen Verbindungen, Eisenalaune genannt, und wird erhalten, wenn man schwefelsaures Eisenoxydul mit Schwefelsäure und Salpetersäure erhitzt und die Flüssigkeit bis zur Trockniss abdampft.

$$2(FeO \cdot SO_3) + SO_3 + NO_5 = Fe_2O_3 \cdot 3SO_3 + NO_4$$

Aus den Eisenvitriollösungen scheidet sich bei Zutritt der Luft das neuntelsaure Salz als braungelbes Pulver aus.

---

## Phosphorsaures Eisenoxyd: $Fe_2O_3 \cdot {}_cPO_5$.

Syn. Phosphas ferricus, Ferrum phosphoricum oxydatum.

Vorkommen. Findet sich in der Natur als Grüneisenstein, Sumpferz, wie auch im Raseneisensteine.

Eigenschaften. Weisses, geruch- und geschmackloses, im Wasser unlösliches, in Salpeter-, Schwefel-, Salz- und Phosphorsäure lösliches Pulver, welches in der Hitze braun wird, mit Kohle geglüht Phosphoreisen liefert und in pharmakodynamischer Beziehung der Klasse der milden Eisenmittel angehört.

Darstellung. Durch Fällen einer Eisenchloridlösung mit phosphorsaurem Natron, Sammeln, Aussüssen und Trocknen des Niederschlages.

$$Fe_2Cl_3 + 2NaO \cdot HO \cdot {}_cPO_5 = Fe_2O_3 \cdot {}_cPO_5 + 2NaCl + HCl.$$

Anwendung findet dieser Körper in der Medicin innerlich. Seine Auflösung in Phosphorsäure, richtiger gesagt die wässerige Lösung des sauren, phosphorsauren Eisenoxydes kommt als Zahnschmerzen stillender Schobelt'scher Liquor vor.

---

## Eisenchlorür: FeCl.

Syn. Einfach-Chloreisen, salzsaures Eisenoxydul, Ferrum chloratum, (Pharm. boruss.). 336.

Vorkommen. Im Magensafte. —

Eigenschaften. Das Eisenchlorür krystallisirt in blassgrünen rhombischen Oktaëdern, die 4aq. enthalten, erscheint auch wasserfrei als weisses Pulver; es ist geruchlos, hat einen zusammenziehenden, tintenartigen Geschmack, ist leicht löslich in Wasser und Weingeist, zerfliesst an der Luft, lässt sich in verschlossenen Gefässen unverändert sublimiren, in offenen dagegen erhitzt, sublimirt Eisenchlorid und es bleibt Eisenoxyd zurück. Die wässerige Lösung lässt an der Luft ein unlösliches Oxychlorür fallen und die Flüssigkeit enthält neben Eisenchlorür Eisenchlorid; auch absorbirt die Lösung Stickstoffoxydgas und färbt sich braun. Es bildet mit den Chloriden der Alkalimetalle lösliche und krystallisirbare Doppelsalze, gehört zu den tonisch-adstringirenden Mitteln und kann in grossen Dosen giftig wirken. — Im reinen Zustande löst sich dieser Körper im Wasser ohne Rückstand auf und verflüchtigt sich auch ohne Rückstand.

Darstellung. Durch Auflösen von ziemlich reiner Eisenfeile in Salzsäure ($Fe + HCl = FeCl + H$), Filtriren und Abdampfen bis zum Krystallisationspunkte, oder — wenn man das Präparat wasserfrei haben will — bis zur Trockniss. Das Eisenchlorür muss stets gut verschlossen aufbewahrt werden.

Anwendung. In wässeriger, wie in weingeistiger Lösung innerlich bei atonischen, namentlich von Darmexulceration herrührenden Diarrhöen, in der Chlorose, bei Anämie, u. A. m. Die Pharm. borussica führt es auf als

Liquor ferri chlorati.

Syn. Liquor ferri muriatici oxydulati, Liquor chloreti ferrosi.

Erhalten durch Auflösen von Eisenchlorür in destillirtem Wasser. — Durchsichtige, grüne Flüssigkeit von 1,250 specifischem Gewichte, enthält in 100 Theilen 10,8 Theile Eisen.

---

## Eisenchlorid: $Fe_2 Cl_3$.

337. Syn. Ferrum sesquichloratum, salzsaures Eisenoxyd, Eisenperchlorid.

Eigenschaften. Im wasserfreien Zustande rothbraune, metallglänzende, durchscheinende, sublimirbare Blättchen darstellend, die an der Luft Feuchtigkeit anziehen und zerfliessen (Oleum martis), sich in Wasser, Weingeist und Aether lösen, geruchlos sind und einen herben adstringirenden Geschmack besitzen.

Es sind mehrere Verbindungen des Eisenchlorids mit Wasser bekannt. Wenn man eine Eisenchloridlösung bei gelinder Wärme bis zur Syrupdicke eindampft, so erstarrt sie zu einer gelben, strahlig-krystallinischen Masse, die 12aq. enthält und von der Pharm. austr. als Ferrum sesquichloratum crystallisatum aufgeführt wird. Dieses Präparat ist leicht schmelzbar, erstarrt beim Erkalten krystallinisch, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und kommt in seinen übrigen Eigenschaften mit dem wasserfreien Salze überein, nur dass beim Sublimiren ein Theil desselben zersetzt wird; es sublimirt nämlich Eisenchlorid, es entweichen salzsaure und Wasserdämpfe und zurück bleibt ein Eisenoxychlorid ($Fe_2O_3 \cdot Fe_2Cl_3$). — Bringt man $Fe_2Cl_3 + 12aq.$ unter eine Glasglocke über Schwefelsäurehydrat, so zerfliesst es und es scheiden sich nach einiger Zeit grosse rothe Krystalle von der Zusammensetzung $Fe_2Cl_3 + 5aq.$ aus. Dem wasserhaltigen Salze entzieht Aether wasserfreies Eisenchlorid und schwimmt als gelbgefärbte Schichte über der wässerigen Flüssigkeit.

Das Eisenchlorid gehört zu den adstringirend wirkenden Eisenmitteln, in grossen Dosen zu den ätzenden Giften.

Verunreiniget findet es sich öfter mit Eisenchlorür, in welchem Falle die Lösung des rothen Blutlaugensalzes einen blauen Niederschlag erzeugt.

Darstellung. Wasserfreies Eisenchlorid resultirt beim Erhitzen des Eisens im Chlorgase, wasserhaltiges, beim Auflösen von Eisenfeile in Königswasser oder (nach der Pharm. austr.) beim Auflösen von Blutstein (natürlich vorkommendem Eisenoxyde) in Salzsäure, Abdampfen bis zur Syrupdicke und Krystallisirenlassen an einem kalten Orte. Die erhaltenen Krystalle müssen gut verschlossen aufbewahrt werden.

Anwendung. Neben der chemischen, pharmaceutischen und technischen Benutzung dieses Körpers kommt hier auch die medicinische in Betracht. Innerlich bedient man sich des Eisenchlorids und seiner gleich anzuführenden Auflösungen bei passiven Blutungen, Blennorhöen, u. dgl., äusserlich bei gewissen Geschwüren.

Die österr. und preuss. Pharmakopoe führen folgende Auflösungen an:

### Ferrum sesquichloratum solutum.

Syn. Oleum martis, Liquor ferri sesquichlorati.

Wird nach der Pharm. austr. durch Auflösen von 1 Theile Ferr. sesquichlor. crystall. in 1 Theile destillirtem Wasser, nach der Pharm. boruss. dadurch erhalten, dass man ℥xjj Liquor ferri chlorati mit ℥jjj conc. Salzsäure vermischt, zur erhitzten Flüssigkeit Salpetersäure setzt — um so das Chlorür in Chlorid zu verwandeln —, und in gelinder Wärme abdampft. Der nach dem Erkalten erstarrte Rückstand wird nun in so viel destillirtem Wasser gelöst, bis das specif. Gewicht der Flüssigkeit = 1,540 ist.

### Spiritus ferri chlorati aethereus.

Syn. Tinctura nervino-tonica Bestuschefii, Spiritus aetheris ferrati, Liquor anodynus martiatus, eisenhaltiger Aetherweingeist, La Motte's Goldtropfen, Klaproth's schmerzstillende Tropfen.

Durchsichtige goldgelbe Flüssigkeit von angenehm ätherartigem Geruche und geistig zusammenziehendem Geschmacke, wird am Lichte farblos — da das Eisenchlorid in Eisenchlorür übergeht — und verflüchtiget sich beim Erhitzen ohne Rückstand. Diese Tinktur besteht aus einer Auflösung des wasserfreien Eisenchlorids im Aether-Weingeist und wird bereitet, wenn man 1 Theil krystallisirten Eisenchlorids mit 12 Theilen Aetherweingeist (Gemenge von 1 Theil Aether mit 3 Theilen Weingeist) durch Schütteln mengt und in einer gut geschlossenen Flasche einige Tage stehen lässt, alsdann die obere ätherische Schichte — die unser Präparat ist — abgiesst und an dunklen, kalten Orten aufbewahrt.

---

## Eisenchlorid-Chlorammonium.

Syn. Ammonium chloratum ferratum, Amm. muriaticum martiatum, 338.
Flores salis ammoniaci martiales, Eisensalmiak.

Eigenschaften. Der officinelle Eisensalmiak, der aus Chlorammonium und wechselnden Mengen von Eisenchlorid besteht, stellt ein orangegelbes, krystallinisches Pulver dar, ist trocken geruchlos, hat einen stechend adstringirenden Geschmack, ist leicht im Wasser löslich, in der Hitze ohne Rückstand flüchtig und gibt an Aether das Eisenchlorid ab.

Die constante Verbindung des Eisenchlorids mit Chlorammonium: 2AmCl + $Fe_2Cl_3$ + 3aq. erscheint in rothen, leicht zersetzbaren, hemiprismatischen Krystallen, die erhalten werden, wenn man die concentrirten Lösungen von Eisenchlorid und Chlorammonium vermischt und die Flüssigkeit über Schwefelsäure unter einer Glasglocke stehen lässt.

Darstellung. Nach der Pharm. austr. werden Salmiak ℥vj und krystallisirtes Eisenchlorid ℥jjβ in destillirtem Wasser gelöst und die Flüssigkeit bis zur Trockenheit abgedampft. Aehnlich ist auch die Darstellung nach der Pharm. boruss.

Anwendung findet dieses Präparat wegen seiner tonisch solvirenden Wirkung, bei Scrophulose, Chlorose, bei Wechselfiebercachexie u. dgl.

---

## Eisenjodür: FeJ.

Syn. Ferrum jodatum, jodwasserstoffsaures Eisenoxydul. 339.
Eigenschaften. Bildet im wasserhaltigen Zustande blassgrüne Ta-

feln, wasserfrei ein braunes Pulver, ist geruchlos, in Wasser und Weingeist leicht und mit lichtgrüner Farbe löslich, hat einen herben adstringirenden Geschmack, wird an der Luft sehr leicht unter Freiwerden von Jod und Bildung von Eisenoxydhydrat zersetzt. Es gehört zu den kräftig tonisch solvirenden Eisenmitteln und wird gewöhnlich mit Milchzucker verrieben — um es schwerer zersetzbar zu machen — in den Apotheken als Ferrum jodatum saccharatum vorräthig gehalten.

Darstellung. Wasserfrei durch Zusammenreiben von Eisenpulver mit Jod — wobei wegen der heftigen Einwirkung beider Körper auf einander bedeutende Temperaturerhöhung entsteht —, wasserhaltig durch Digestion von überschüssiger Eisenfeile oder Eisenpulver mit Jod und Wasser, Abdampfen der Flüssigkeit in einem vor dem Luftzutritte geschützten Gefässe und weiteres Verdampfen im Vacuo über Schwefelsäure. Das Ferrum jodatum saccharatum lässt die österr. und preuss. Pharmakopoe bereiten, wie folgt: Eisenfeile ʒj, destillirtes Wasser ʒv und Jod ℥β werden so lange digerirt bis eine grüne Färbung entstanden ist. Die vorsichtig — d. h. unter Luftabschluss — filtrirte Flüssigkeit wird mit Milckzucker ℥ijβ vermischt und getrocknet und die Masse gut verschlossen aufbewahrt. Sechs Gran dieses Präparates enthalten einen Gran Jod.

Anwendung. In der Chemie und Pharmacie zur Darstellung des Jodkaliums, in der Heilkunde gegen Struma, Scrophulosis, Syphilis, Chlorose, u. dgl. sowohl als Ferr. jod. sacchar., als auch als

Syrupus ferri jodati, den man durch Auflösen von Zucker in Jodeisensolution erhält. ʒj dieses Syrups enthalten gr. vjj Jodeisen.

---

## Schwefeleisen.

Von Verbindungen des Eisens mit Schwefel sind bekannt:

| | |
|---|---|
| Achtel-Schwefeleisen | $Fe_8S$ |
| Halb-Schwefeleisen | $Fe_2S$ |
| Einfach-Schwefeleisen | $FeS$ |
| Anderthalb-Schwefeleisen | $Fe_2S_3$ |
| Zweifach-Schwefeleisen | $FeS_2$ |
| Acht-Siebentel-Schwefeleisen | $Fe_7S_8$ |

Von diesen sind die wichtigsten:

### Eisensulphuret.

340. Syn. Einfach-Schwefeleisen, Ferrum sulphuratum.

Vorkommen. Findet sich in der Natur frei, wie auch in Verbindung mit andern Schwefelmetallen, jedoch selten.

Eigenschaften. Gelbliche metallglänzende Masse, auf nassem Wege erhalten indess ein schwarzes Pulver, geruch- und geschmacklos, im Wasser unlöslich, in Säuren unter Schwefelwasserstoffentwicklung löslich, bleibt im trocknen Zustande an der Luft unverändert, im feuchten dagegen wird es rasch und unter bedeutender Temperaturerhöhung, die sich bis zur Entzündung steigern kann, zu schwefelsaurem Eisenoxydul oxydirt. An der Luft erhitzt hinterlässt es Eisenoxyd und es entweicht schweflige Säure ($2FeS + 7O = Fe_2O_3 + 2SO_2$), in verschlossenen Gefässen lässt es sich schmelzen. Es verhält sich als Sulphobase.

Wenn man Eisenfeile und Schwefelblumen mengt, mit Wasser anfeuchtet und an der Luft liegen lässt, so erfolgt Verbindung unter bedeutender Wärme- und Lichtentwickelung, und wird ein so zubereitetes Ge-

menge mit Erde locker bedeckt, so erhält man Lemery's künstlichen Vulkan.

Darstellung. Entweder durch Fällen neutraler Eisenoxydulsalzlösungen mit Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium (z. B. $FeCl + AmS \cdot HS = FeS + AmCl + HS$), oder durch Zusammenschmelzen von Eisenblech oder Eisenfeile mit Schwefel bei gelinder Wärme. Ist Eisen im Ueberschusse vorhanden und die Temperatur höher, so entsteht auch $Fe_7S_8$ ($= 6\,FeS + FeS_2$).

Behufs der Darstellung des Schwefeleisens zur Schwefelwasserstoffentwicklung schmilzt man gewöhnlich 3 bis $3^1/_2$ Theile Eisenfeile mit 2 Theilen Schwefel zusammen und erhält so eine schwarze Masse.

Anwendung. Meist zur Schwefelwasserstoffentwicklung.

---

## Eisensesquisulphuret,

auch Anderthalb-Schwefeleisen genannt findet sich in der Natur im Kupferkiese ($Cu_2S \cdot Fe_2S_3$) und wird künstlich dargestellt, indem man über feuchtes Eisenoxydhydrat einen Strom Schwefelwasserstoffgas leitet.

---

## Eisenbisulphuret.

Syn. Zweifach-Schwefeleisen.

Vorkommen. Findet sich in der Natur sehr häufig und zwar in allen Formationen; bildet sich, wenn organische Substanzen bei Gegenwart von Eisensalzen unter Wasser sich zersetzen (der Process ist leicht zu erklären), kommt in Stein- und Braunkohlen eingesprengt vor und gibt, weil seine Oxydation an der Luft mit bedeutender Wärmeentwicklung verbunden ist, häufig zu spontanen Steinkohlenbränden Veranlassung. Als Schwefel- oder Eisenkies erscheint es in Würfeln und einigen andern Formen des regulären Systems, als Wasserkies, Strahl- und Sperrkies in rhombischen Säulen.

In Verbindung mit Einfach-Schwefeleisen kommt dieser Körper in der Natur in sechsseitigen Prismen krystallisirt als Magnetkies: $Fe_7S_8 = 6\,FeS + Fe_2S_3$ vor, der als eigene Schweflungsstufe des Eisens betrachtet und Achtsiebentel-Schwefeleisen genannt wird.

Eigenschaften. Das natürlich vorkommende Eisenbisulphuret ist metallglänzend, dunkel messingelb, ist so hart, dass es am Stahle Funken gibt, bleibt an trockener Luft unverändert, im gepulverten Zustande jedoch wird es in feuchter Luft wie oben angegeben oxydirt. Es ist von 4,5 specif. Gewichte und darüber, wird in verschlossenen Gefässen erhitzt in entweichenden Schwefel und zurückbleibendes ($6\,FeS + Fe_2S_3$) zersetzt, an der Luft dagegen erhitzt in schweflige Säure und Eisenoxyd verwandelt. Es dient zur Darstellung des Schwefels und des Eisenvitriols.

Künstlich kann dieser Körper entweder durch Schmelzen von Einfach-Schwefeleisen mit Schwefel oder durch Erhitzen von Eisenoxyd mit Schwefel und Salmiak und Behandlnng des Rückstandes mit Wasser in messinggelben Würfeln erhalten werden.

---

## Anorganische Radikale, die sich der Betrachtung des Eisens anschliessen.

### Ferrocyan: $FeCy_3 = Cfy$.

341. Ist ein noch nicht isolirtes, der Reihe der Halogene angehöriges Radikal, welches in Verbindung mit Wasserstoff und mit Metallen wohl bekannt ist. Zur Annahme dieses Radikales gab hauptsächlich der Umstand Veranlassung, dass wenn Cyanalkalimetalle mit Eisencyanür zusammengebracht werden, sie damit Verbindungen eingehen, in denen das Eisen durch die gewöhnlichen Reagentien nicht nachgewiesen werden kann. Man betrachtete und betrachtet zum Theile noch diese Verbindungen als Doppelcyanüre, analog den Doppelchlorüren. Das gelbe Blutlaugensalz, das am längsten bekannte Ferrocyanmetall, wird von Einigen als Kaliumeisencyanür: $2KaCy + FeCy$, von Andern als Ferrocyankalium: $Ka_2FeCy_3 = Ka_2Cfy$, angesehen; behandelt man es mit Salzsäure in der Kälte und schüttelt die Flüssigkeit mit Aether, so scheiden sich weisse Blättchen ab, die aus

### Ferrocyanwasserstoffsäure: $H_2Cfy$

bestehen. Diese Säure, von Einigen als Wasserstoffeisencyanür: $2HCy + FeCy$ betrachtet, entsteht auch, wenn man Ferrocyanblei mit Schwefelwasserstoff zersetzt, $Pb_2Cfy + 2HS = H_2Cfy + 2PbS$, oder wenn man Ferrocyanbaryum mit Schwefelsäure behandelt, $Ba_2Cfy + 2(HO \cdot SO_3) = 2(BaO \cdot SO_3) + H_2Cfy$.

Sie ist im Wasser leicht zu einer farblosen, sauer reagirenden und ebenso schmeckenden Flüssigkeit löslich, die kohlensaure, oxalsaure und weinsaure Salze zersetzt (z. B. $2(KaO \cdot CO_2) + H_2Cyf = Ka_2Cfy + 2HO + 2CO_2$) und durch Aether als krystallinisches Pulver aus der Lösung gefällt wird. An der Luft wird sie leicht unter Abscheidung von Berlinerblau (Ferrocyaneisen) zersetzt, was auch über 100° C. unter Ausscheidung von Eisencyanür geschieht.

Die löslichen Ferrocyanmetalle geben mit Eisenoxydsalzen einen blauen (Berlinerblau: $Fe_4Cfy_3$), mit Zinkoxydsalzen einen weissen (Ferrocyanzink: $Zn_2Cfy$) und mit Silbersalzen ebenfalls einen weissen Niederschlag (Ferrocyansilber: $Ag_2Cfy$). Setzt man die Lösung des Kupfervitriols zu einer überschüssigen Ferrocyankaliumlösung, so entsteht ein brauner (Ferrocyankupferkalium: $KaCuCfy$) wird hingegen die letztere zu einer überschüssigen Kupfervitriollösung gesetzt, so entsteht ein dunkelpurpurrother Niederschlag (Ferrocyankupfer: $Cu_2Cfy$). Einige Ferrocyanmetalle scheiden mit Säuren versetzt das Cyanür des Erzmetalles ab, andere entwickeln Cyanwasserstoffsäure und es entstehen Salze der zugesetzten Säure.

---

### Ferrocyankalium: $KaCfy$ ($= 2Ka_2Cy + FeCy$).

342. Syn. Kalium ferro-cyanatum flavum, Kali ferroso-hydrocyanicum, Kali borussicum vel zooticum, Sal lixivii sanguinis flavum, Kaliumeisencyanür, gelbes Blutlaugensalz, eisenblausaures Kali.

Geschichte. War sowohl in Auflösung (als Blutlauge) als auch in fester Form schon zu Ende des vorigen Jahrhundertes bekannt.

Eigenschaften. Das gelbe Blutlaugensalz krystallisirt in grossen, citronengelben, etwas biegsamen, luftbeständigen, quadratischen Tafeln, die sich leicht in Blättchen spalten lassen, keinen Geruch, aber einen bitterlich salzigen Geschmack besitzen, nach der Formel: $Ka_2Cfy + 3aq.$ zusammen-

gesetzt sind, sich in 4 Theilen kaltem und 2 Theilen heissem Wasser lösen, in Alkohol und Aether unlöslich sind, in der Hitze schmelzen, bei 100° C. das ganze Krystallwasser verlieren und wasserfrei ein weisses Pulver darstellen. In der Glühhitze wird das Salz zerlegt und verwandelt sich — so das Erhitzen in luftfreien Gefässen vorgenommen wird — in Cyankalium, Kohlenstoffeisen ($FeC_2$) und entweichenden Stickstoff, denn: $Ka_2FeCy_3 = 2KaCy + FeC_2 + N$. An der Luft erhitzt entsteht cyansaures Kali aus dem sich in der Hitze abscheidenden Cyankalium. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure entwickelt sich Blausäure, es entsteht schwefelsaures Kali und es scheidet sich ein grünlich weisser pulveriger Körper aus, dessen Zusammensetzung KaFeCfy (Ferrocyaneisenkalium) oder KaCy + 2FeCy ist.

$2Ka_2Cfy + 3(HO \cdot SO_3) = KaFeCfy + 3HCy + 3(KaO \cdot SO_3)$, oder $2(2KaCy + FeCy) + 3(HO \cdot SO_3) = (KaCy + 2FeCy) + 3HCy + 3(KaO \cdot SO_3)$.

Beim Erhitzen des gelben Blutlaugensalzes mit concentrirter Schwefelsäure entweicht Kohlenoxydgas. Digerirt mit Blutlaugensalzlösung mit Quecksilberchlorid, so entsteht: $(2KaCy + FeCy) + 3HgCl = 2KaCl + FeCl + 3HgCy$. Digerirt man hingegen mit Quecksilberoxyd, so resultirt: $2(KaCy + FeCy) + 3HgO = 2KaO + FeO + 3HgCy$. — Das oben besprochene Ferrocyaneisenkalium gibt mit Kalilauge behandelt gelbes Blutlaugensalz, denn: $(KaCy + 2FeCy) + KaO = (2KaCy + FeCy) + FeO$.

Das Blutlaugensalz wirkt nicht giftig und kann selbst in grössern Dosen ohne Schaden einverleibt werden; es soll als Alterans und Diaphoreticum wirken; bei innerlichem Gebrauche erscheint es bald unverändert im Harne.

Verunreiniget findet sich dieses Salz mit schwefelsaurem und kohlensaurem Kali, wie auch mit Chlorkalium, welche Verunreinigungen auf bekannte Weise zu entdecken sind.

Darstellung. Das Blutlaugensalz entsteht immer, wenn entweder 343.
stickstoffhaltige organische Substanzen (Thierkohle, Klauen, Hufe, Abfälle von Gerbereien und Schlächtereien) mit Alkali und Eisen unter Luftabschluss geglüht werden, oder wenn man über ein weissglühendes Gemenge von kohlensaurem Kali, Kohle und Eisen Stickstoffgas leitet.

Im Grossen verfährt man so, dass man in schmelzende Pottasche Thierkohle und Eisenfeile (oder Eisenhammerschlag, Spatheisenstein, Schwefeleisen) einträgt, den erkalteten Rückstand mit Wasser auszieht, die Flüssigkeit (Blutlauge) abdampft und zum Krystalliren bringt.

Die erhaltenen Krystalle werden durch wiederholte Krystallisation gereinigt.

Anwendung. In der Chemie, Pharmacie und Technik, sowohl als Reagens, als auch zur Darstellung verschiedener Präparate. In der Heilkunde wird selten davon Gebrauch gemacht. Es wird als beruhigendes und umstimmendes Mittel in einigen Phlogosen und Neuralgien gegeben.

---

## Ferridcyan: ($Fe_2Cy_6$).

Ist ein ebenfalls noch nicht isolirtes, der Reihe der Halogene angehöriges Radikal. Es bildet mit Metallen die Ferridcyanmetalle, mit Wasserstoff die

## Ferridcyanwasserstoffsäure: $H_3$ ($Fe_2Cy_6$).

Diese Säure wird auch als Wasserstoff-Eisencyanid: $3HCy + Fe_2Cy_3$ betrachtet; sie erscheint in rothbraunen Krystallnadeln, die im Was-

ser und Alkohol zu einer sauer reagirenden und ebenso schmeckenden Flüssigkeit löslich sind, die durch reducirende Körper in Berlinerblau und Ferrocyanwasserstoffsäure, durch Erhitzen unter Ausscheidung eines sammtgrünen Pulvers ($Fe_2Cy_3$ + 3 aq.) zersetzt wird. Bringt man die Säure mit Basen zusammen, so entstehen Ferridcyanmetalle. — Aus dem Ferridcyanblei: $Pb_3 (Fe_2Cy_6) = 3PbCy + Fe_2Cy_3$ lässt sich durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure eine Auflösung der Ferridcyanwasserstoffsäure gewinnen $[(3PbCy + Fe_2Cy_3) + 3(HO \cdot SO_3) = 3(PbO \cdot SO_3) + (3HCy + Fe_2Cy_3)]$, aus der beim vorsichtigen Verdunsten die Säure krystallisirt.

Die löslichen Ferridcyanmetalle fällen Eisenoxydulsalze blau (Berlinerblau), Bleisalze weiss (Ferridcyanblei: $Pb_3 (Fe_2Cy_6)$, Silbersalze gelb (Ferridcyansilber $Ag_3 (Fe_2Cy_6)$ und werden durch Säuren zersetzt.

---

## Ferridcyankalium: $Ka_3 (Fe_2Cy_6)$.

344. Syn. Kaliumeisencyanid, rothes Blutlaugensalz, blausaures EisenoxydKali, rothes Cyaneisenkalium.

Geschichte. Von L. Gmelin entdeckt.

Eigenschaften. Morgenrothe, durchsichtige, glänzende, rhombische Säulen oder Tafeln, die luftbeständig und geruchlos sind, einen süsslich bittern Geschmack haben, sich leicht im Wasser, schwer im Weingeiste lösen, in der Lichtflamme unter Funkensprühen verbrennen, in der Hitze in Stickstoff, Cyan, gelbes Blutlaugensalz, Cyankalium, Kohleneisen und Berlinerblau zersetzt werden und mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt Blausäure entwickeln. Chlorgas scheidet aus der Lösung einen grünen Körper ab, der indess auch ohne Chlor aus der Flüssigkeit herausfällt, was der Fall ist, wenn bei der Bereitung zu viel Chlor angewendet wurde.

Das rothe Blutlaugensalz ist nicht giftig, scheint dem gelben ähnlich auf den Organismus zu wirken und findet sich kurze Zeit nach der Einverleibung als Ferrocyankalium im Harne wieder.

Darstellung. Man erhält es durch Einleiten von Chlor in eine Lösung des gelben Blutlaugensalzes, was so lange geschieht, bis Eisenoxydsalze durch eine herausgenommene Probe nicht mehr gefällt werden.

$2(Ka_2Cfy) + Cl = Ka_3 (Fe_2Cy_3) + KaCl$, oder

$2(2KaCy + FeCy) + Cl = (3KaCy + Fe_2Cy_3) + KaCl$.

Aus der abgedampften Flüssigkeit schiessen Krystalle an, die man durch wiederholte Krystallisation reiniget.

Anwendung findet dieser Körper meist als Reagens.

---

## Nitroprussid: $Fe_2Cy_5NO_2$.

Ist ein nur in Verbindung mit Wasserstoff und mit Metallen bekanntes, der Halogenenreihe angehöriges Radikal.

Wenn man 2 Aeq. gepulvertes gelbes Blutlaugensalz mit 5 Aeq. vorher verdünnter Salpetersäure erwärmt — wobei sich Kohlensäure, Blausäue und Stickstoff entwickeln —, die kalt gewordene Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron neutralisirt, so krystallisiren beim Abdampfen salpetersaures Kali und salpetersaures Natron und aus der Mutterlauge rubinrothe, rhombische Krystalle, die aus Nitroprussidnatrium: $Na_2 (Fe_2Cy_5NO_2)$ bestehen, im Wasser löslich sind und mit salpetersaurem Silberoxyd einen röthlichen

Niederschlag, Nitroprussidsilber: $Ag_2(Fe_2Cy_5NO_2)$, geben, aus dem durch Zersetzen mit Salzsäure die Nitroprussidwasserstoffsäure: $H_2(Fe_2Cy_5NO_2)$ erhalten werden kann, die rothe, zerfliessliche Nadeln bildet.

---

## Cyaneisen.

Eisen und Cyan verbinden sich in zwei Verhältnissen, nämlich zu 345.
Eisencyanür . . . FeCy
und Eisencyanid . . . $Fe_2Cy_3$.
Beide Körper gehen unter einander verschiedene Verbindungen ein, die wir unten näher betrachten wollen.

Eisencyanür. Ist nicht genau bekannt. Es scheint als ob der Niederschlag, den Cyankalium mit Eisenoxydulsalzen gibt, dieser Körper wäre. Das Eisencyanür soll als graugelbes Pulver beim Erhitzen von Ferrocyanammonium zurückbleiben.

Eisencyanid. Ist ebenfalls noch nicht genau bekannt. Es scheidet sich beim Kochen der wässerigen Lösung der Ferridcyanwasserstoffsäure als dunkelgrüner Niederschlag von der Formel $Fe_2Cy_3 + 3aq$. ab.

---

## Eisencyanürcyanid: $3FeCy + 2Fe_2Cy_3$.

Syn. Ferrum hydrocyanicum vel borussicum vel cyanatum (einiger Pharmakopöen), Pariserblau, Berlinerblau, Coeruleum berolinense.

Geschichte. 1704 von Diesbach in Berlin entdeckt, 1782 von Scheele zuerst genauer untersucht.

Eigenschaften. Das reine Berlinerblau erscheint in dunkelblauen, kupferglänzenden, geruch- und geschmacklosen, amorphen Stücken, die zerrieben ein tiefblaues Pulver darstellen, luftbeständig, sehr hygroskopisch, in Wasser, Weingeist und verdünnten Säuren unlöslich sind und chemisch gebundenes Wasser enthalten, das erst bei 250° C. vollkommen entfernt werden kann, bei welchem Punkte die Zersetzung des Berlinerblaues beginnt; es zerfällt nämlich in kohlensaures Ammon, Cyanammonium und eine zurückbleibende, aus Eisen, Kohlenstoff und Stickstoff bestehende, schwarze Masse, die an der Luft erhitzt zu Eisenoxyd verglimmt.

In concentrirter Schwefelsäure ist unsere fragliche Verbindung löslich, damit eine farblose Flüssigkeit gebend, aus der durch Wasser ganz reines Berlinerblau niedergeschlagen werden kann; ebenso löst es sich auch unverändert in Oxalsäure. Mit concentrirter Salzsäure behandelt entsteht Eisenchlorid und Ferrocyanwasserstoffsäure. Das Eisencyanürcyanid wird ferner durch Chlor, Schwefelwasserstoff, Salpetersäure und Alkalien zersetzt. Mit Aetzkali behandelt gibt es Ferrocyankalium und Eisenoxyd.

Was die chemische Constitution dieses Körpers anbelangt, so wird er von Einigen als Eisencyanürcyanid, von Andern als Ferrocyaneisen betrachtet: $3FeCy + 2Fe_2Cy_3 = 4Fe + 3FeCy_3 = Fe_4Cfy_3$.

Es soll nach den Beobachtungen einiger Aerzte ein tonisch-solvirendes, alterirendes und fiebervertreibendes Mittel sein, uns scheint es aber als ob dieser Körper gar keine Einwirkung auf den Organismus hätte.

Vermengt man die Lösungen von Eisenchlorid und Ferrocyankalium ($3Ka_2Cfy = 2Fe_2Cl_3 = Fe_4Cfy_3 + 6KaCl$), so entsteht ein blauer Niederschlag, der neben Berlinerblau etwas chemisch gebundenes Ferrocyankalium enthält, er führt den Namen neutrales Berlinerblau; der weisse Niederschlag, den gelbes Blutlaugensalz aus Eisenoxydulsalzlösungen

fällt, wird an der Luft allmälig blau, besteht dann aus Berlinerblau und Eisenoxyd, und heisst basisches Berlinerblau. Beide Körper lassen sich durch längeres Auswaschen mit destillirtem Wasser und endliche Behandlung mit Schwefelsäure in reines Berlinerblau überführen.

Setzt man zu einer Eisenoxydsalzlösung einen Ueberschuss von gelbem Blutlaugensalze, so löst sich der entstandene blaue Niederschlag, nachdem er durch Waschen von allen anhängenden Salzen befreiet, im Wasser auf, führt den Namen lösliches Berlinerblau und ist nach der Formel $Ka_2Cfy + 2Fe_4Cfy_3$ zusammengesetzt, also eine constante Verbindung von gelbem Blutlaugensalze mit Berlinerblau.

Turnbull's Blau nennt man den blauen Niederschlag, den rothes Blutlaugensalz in Eisenoxydullösungen hervorbringt.

$$(3KaCy + Fe_2Cy_3) + 3(FeO \cdot SO_3) = (3FeCy + Fe_2Cy_3) + 3(KaO \cdot SO_3).$$

Er ist nach der Formel $(3FeCy + Fe_2Cy_3)$ oder $Fe_3(Fe_2Cy_6)$ zusammengesetzt, kommt sonst ganz mit dem Berlinerblau überein, unterscheidet sich nur dadurch von letzterem, dass er mit Kali behandelt rothes Blutlaugensalz und Eisenoxyduloxyd gibt.

Wird durch eine Lösung des rothen Blutlaugensalzes einige Zeit Chlorgas geleitet, so scheidet sich aus der Flüssigkeit ein grünes Pulver aus, dessen Zusammensetzung $FeCy + Fe_2Cy_3 + 4aq.$ ist, es ist das grüne Eisencyanürcyanid.

346. Darstellung des Berlinerblau's. Am reinsten erhält man diesen Körper durch Fällen einer Eisenoxydsalzlösung mit Ferrocyanwasserstoffsäure. Gewöhnlich aber wird er durch Fällen einer Eisenvitriollösung mit gelbem Blutlaugensalze gewonnen. Der schmutzig blaue Niederschlag wird mit verdünnter Schwefelsäure mit Zusatz von etwas Salpetersäure gekocht, wodurch es schön blau, also zu reinem Berlinerblau wird.

Anwendung. Zur Darstellung des Cyanquecksilbers und einiger andern Präparate und in der Technik als Malerfarbe. In der Heilkunde wird von ihm öfter (ob mit Erfolg?) bei Intermittenten, Epilepsie und Neuralgien Gebrauch gemacht.

---

## Reactionen.

Die Eisenoxydulsalze sind im wasserfreien Zustande weiss, im wasserhaltigen grünlich, werden an der Luft in Oxyduloxydsalze verwandelt, beim Glühen zerlegt und reagiren als neutrale Salze sauer. Sie sind theils löslich, theils unlöslich im Wasser. Die Lösungen dieser Salze werden durch ätzende Alkalien weiss (Eisenoxydulhydrat, das an der Luft sehr rasch in Oxyduloxydhydrat, dann in Oxydhydrat übergeht und eine braune Farbe annimmt), durch kohlensaure ebenso (kohlensaures Eisenoxydul, das an der Luft rasch grün und alsdann braun wird und in Eisenoxydhydrat übergeht), durch Schwefelwasserstoff — jedoch nur die neutralen Salze der schwächern Säuren, die der stärkern werden nur schwarz gefärbt — schwarz (FeS), ebenso durch Schwefelammonium gefällt. Gelbes Blutlaugensalz präcipitirt weiss, welcher Niederschlag beim Zutritt der Luft schnell blau wird, rothes hingegen also gleich blau (Turnbull's Blau), phosphorsaures Natron erzeugt einen weissen, an der Luft schnell blau werdenden, Schwefelcyankalium in oxydfreien Lösungen gar keinen Niederschlag, was auch vom Galläpfelaufgusse gilt; die mit letzterem gemischte Eisenoxydulsalzlösung wird an der Luft in Folge von Oxydation tintenfarben. — Die Boraxperle wird in der Oxydationsflamme gelb bis dunkelroth durch diese Verbindungen gefärbt, nach dem Erkalten erscheint sie entweder farblos oder dunkelgelb, in der Reductionsflamme hingegen grün.

Die Eisenoxydsalze sind im wasserfreien Zustande weiss, im wasserhaltigen gelb oder gelbroth, sind theils im Wasser löslich, theils unlöslich und werden beim Glühen zersetzt. Sie geben in ihren Lösungen mit ätzenden Alkalien einen braunen ($Fe_2O_3 \cdot 3HO$), mit kohlensauren Alkalien einen ebensolchen Niederschlag, der im Ueberschusse des Fällungsmittels in geringer Menge löslich ist, werden von Schwefelwasserstoff unter Ausscheidung von Schwefel zu Oxydulsalzen reducirt, vom Schwefelammonium schwarz gefällt (FeS). Gelbes Blutlaugensalz fällt blau (Berlinerblau), rothes fällt nicht, färbt aber die Flüssigkeit braun, Rhodankalium färbt sie blutroth, welche Färbung auf Zusatz von essigsaurem Natron verschwindet, auf Zusatz von Salzsäure wieder erscheint. Phosphorsaures Natron präcipitirt weiss, Galläpfelaufguss schwarz (gerbsaures Bleioxyd). Vor dem Löthrohre verhalten sich Eisenoxydsalze so wie die Oxydulsalze.

Die Phosphorsalzperle wird durch Eisenverbindungen überhaupt in der innern Löthrohrflamme grünlich, in der äussern braunroth gefärbt. Wird was immer für eine Eisenverbindung mit kohlensaurem Natron gemengt auf der Kohle vor dem Löthrohre erhitzt, und der Rückstand mit Wasser behandelt, so bleibt ein schwarzes metallisches Pulver (Eisen) zurück, das vom Magnete angezogen wird.

---

## Metallurgie des Eisens.

Dieser können hier, der Bestimmung des Buches zufolge, nur wenige Zeilen gewidmet werden, ausführlich können sich darum Nachsuchende in den chemisch-technischen Werkes Rathes erholen. 347.

Alle sauerstoffhaltigen Eisenerze, so der Magneteisenstein, Rotheisenstein, Eisenspath, u. dgl. eignen sich zur Abscheidung des Eisens. Sie werden in kleine Stücke zerschlagen und mit Holz oder Steinkohlen vermengt in den Jedermann bekannten Hochofen gebracht, dessen untern Theil man vor Beginn des Betriebes mit Holz oder Kohlen anfüllt, die angezündet und durch anhaltendes, starkes Einblasen von Luft im heftigen Glühen erhalten werden. In der Glühhitze werden die Eisenerze reducirt, der Sauerstoff, Kohlenstoff, u. dgl. gehen als Gase und zwar als brennbare Gase fort, das Eisen scheidet sich ab, schmilzt und fliesst nach dem untersten Theile des Ofens, aus dem es von Zeit zu Zeit abgelassen wird. Da die Eisenerze auch Kalkerde, Thonerde, Kieselerde, u. dgl. m. enthalten und diese Körper in der Glühhitze schmelzen, so sammeln sie sich, da sie specifisch leichter sind als Eisen, über demselben als grüne Schichte an, die beim Erkalten zu einer glasartigen, grünen Masse, muschligen Bruches wird, die man Schlacke, Hochofenschlacke, nennt und die neben Erd- und Erdalkalisilicaten kieselsaures Eisenoxydul enthält. Ein Theil der Kieselsäure, so wie der Thonerde werden reducirt und es gehen grössere oder geringere Mengen Silicium und Aluminium in das Eisen über. Stets verbindet sich ein Theil des Kohlenstoffes, und waren die Erze phosphorhaltig, auch Phosphor mit dem Eisen. Die Anwesenheit der Schlacke ist von grosser Bedeutung, da sie das Eisen sehr wohl vor der Oxydation, die in der Hitze besonders leicht erfolgt, zu schützen vermag. Sollten die Erze zu wenig Erden enthalten, so werden solche hinzugefügt, zugeschlagen.

Das auf diese Weise erhaltene Eisen heisst Guss- oder Roheisen; enthält es Kohle in chemischer Verbindung, so ist es das fast silberweisse, schwerer schmelzbare Spiegeleisen, enthält es Kohle nur in Mengung,

so ist es das graue Gusseisen. Beide Eisensorten enthalten neben Kohlenstoff Silicium, Phosphor, Aluminium, öfter auch Kupfer, Arsen, u. dgl.

Da das Gusseisen spröde ist, so lässt es sich nicht für alle Zwecke gebrauchen, es muss daher oft seines Kohlenstoffes beraubt werden, was mittelst des Frischprocesses erzielt wird. Das Gusseisen wird nämlich in eigens dazu bestimmten Oefen (Puddlingsöfen, u. dgl.) mit Kohle unter Luftzutritt geglüht, hierdurch der in ihm enthaltene Kohlenstoff oxydirt und so in das weichere, bei 2000° C. schmelzende, zähe, dehn- und streckbare Stab- oder Schmiedeeisen verwandelt, dessen man sie in der Chemie und Pharmacie zur Darstellung zweier Präparate bedient. Diese sind:

### Ferrum limatum. (Pharm. austr. et boruss.)

Syn. Limatura ferri, Eisenfeile.

Wird durch Feilen des reinen Stabeisens erhalten; es muss frei von fremden Metallen sein.

### Ferrum pulveratum. (Ph. austr. et bor.)

Syn. Limatura ferri alkoholisata, Limatura martis praeparata.

Erhält man durch Stossen von Eisenfeile in einem trockenen Eisenmörser und Beuteln des Pulvers durch Taffet. Es ist bläulich schwarz, metallglänzend, geruch- und geschmacklos, rostet leicht. Muss frei von fremden Metallen sein.

Enthält das Schmiedeeisen Kupfer, Arsen oder Schwefel, so zerbröckelt es, wenn es rothglühend gehämmert wird (rothbrüchiges Eisen); ein Gehalt an Phosphor lässt die Verarbeitung bei Glühhitze zu, im erkalteten Zustande ist das Eisen dann brüchig (kaltbrüchig); Silicium ertheilt dem Eisen Mürbigkeit.

348. Stahl ist Kohlenstoffeisen, das hinsichtlich des Kohlenstoffgehaltes die Mitte hält, zwischen Guss- und Schmiedeeisen. Er ist von hellgrauer, ins Bläuliche ziehender Farbe, von 7,7 specifischem Gewichte, hat die Eigenschaft beim Erhitzen anzulaufen, d. h. sich mit einer dünnen Oxydschichte zu überziehen, aus deren Farbe man auf seine Härte schliessen kann; so ist der hellgelb angelaufene der härteste, der dunkelblaue der am wenigsten harte Stahl. Der sog. Frischstahl wird dadurch erzeugt, dass man dem Gusseisen mittelst des Frischprocesses Kohlenstoff entzieht; glüht man hingegen Gusseisen in eigens dazu bestimmten Kästen mit Kohlenpulver, oder leitet über glühendes Gusseisen Leuchtgas, so wird in beiden Fällen Kohlenstoff vom Eisen aufgenommen und man erhält auf diese Weise den Cementstahl. Der Damascener Stahl zeigt mit Säuren behandelt, verschiedene gefärbte Adern auf seiner Oberfläche, was von der gestörten Krystallisation abhängt, indem gewisse Theilchen von der Säure gelöst werden, andere krystallinische zurückbleiben. Glüht man Eisen mit gepulvertem Blutlaugensalz und löscht es mit kaltem Wasser rasch ab, so wird die Oberfläche zu Stahl, der so hart ist, dass er Glas ritzt, glasharter Stahl; er wird von der Feile nicht angegriffen.

Zum Schlusse sei noch der constanten Verbindungen des Eisens mit dem Kohlenstoffe Erwähnung gethan.

Die Verbindung $Fe_4C$ bildet den grössten Theil des Gusseisens, die Verbindung $FeC_2$ wird durch Glühen des gelben Blutlaugensalzes, die Verbindung $Fe_2C_3$ durch Glühen von Berlinerblau erhalten.

## 22. Kobalt.

$Co = 29,5$.

Syn. Cobaltum, Kobold. 349.

Geschichte. Dieses Metall wurde 1733 von Brandt zuerst im unreinen, von Bergmann 1780 im reinen Zustande dargestellt. Die Kobalterze waren schon im 15. Jahrhunderte bekannt und wurden im 16. zum Blaufärben des Glases benutzt. (Der Name Kobalt, ursprünglich Kobold, kommt davon her, weil die Bergleute sich, da man den Nutzen dieser Erze nicht kannte, bei deren Finden von Kobolden geneckt glaubten.)

Vorkommen. Sehr selten gediegen, wie im Meteoreisen, dagegen sehr häufig vererzt, so als Speisskobalt, $CoAs$, Glanzkobalt, $CoAs + CoS_2$, Kobaltblüthe, $CoO \cdot AsO_3$, Kobaltkies, $Co_2S_3$, u. s. f.

Eigenschaften. Das reine Kobaltmetall hat eine ins Röthliche spielende, zwischen silberweiss und stahlgrau liegende Farbe, feinkörnigen Bruch, ist sehr spröde, bleibt bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft und im Wasser unverändert, löst sich leicht in Salpetersäure, langsam in Schwefel- und Salzsäure zu Oxydulsalz auf, zerlegt im glühenden Zustande das Wasser und wird beim Erhitzen an der Luft oxydirt. Es ist magnetisch, von 8,5 specifischem Gewichte, schmilzt bei ungefähr 1500° C. und ist im feinzertheilten Zustande, in welchem es schwarz erscheint, ein Pyrophor.

Darstellung. Im reinen Zustande erhält man dieses Metall durch Glühen des oxalsauren Kobaltoxyduls ($CoO \cdot C_2O_3 = Co + 2CO_2$), oder wenn man über glühendes Kobaltoxydul Wasserstoffgas leitet. Das so gewonnene pulverförmige Metall gibt unter einer Glasdecke im Gebläseofen erhitzt einen Regulus.

Anwendung hat das Kobaltmetall bisher noch nicht gefunden.

---

Die Sauerstoffverbindungen des Kobalt's sind: 350.

Kobaltoxydul . . . $CoO$
Kobaltoxyd . . . . $Co_2O_3$
Kobaltoxyduloxyd . . $Co_3O_4 = CoO \cdot Co_2O_3$
und Kobaltoxyduloxyd . $Co_6O_7 = 4CoO \cdot Co_2O_3$.

Kobaltoxydul. Wasserfrei ein graugrünes, wasserhaltig ein krystallinisches, rosenrothes, nach $CoO \cdot HO$ zusammengesetztes Pulver, unlöslich im Wasser, löslich in Kalilauge, Ammoniakflüssigkeit und Säuren, welche Lösungen eine schön rothe Farbe besitzen, geht an der Luft erhitzt, im feuchten Zustande schon bei gewöhnlicher Temperatur, in Oxyduloxyd über und ist eine starke Base; es ertheilt den Glasflüssen eine schön blaue Farbe.

Wird wasserfrei durch Glühen des kohlensauren Kobaltoxyduls, als Hydrat durch Fällen einer siedend heissen Kobaltoxydulsalzlösung mit kochender Kalilauge erhalten.

Kobaltoxyd. Ein schwarzes, als Hydrat nur in schwachen Säuren ohne Zersetzung lösliches Pulver, das wasserfrei durch Erhitzen des salpetersauren Kobaltoxyduls ($2(CoO \cdot NO_5) = Co_2O_3 + 2NO_4 + O$), wasserhaltig, $3HO \cdot Co_2O_3$, durch Einleiten von Chlorgas in Wasser erhalten wird, worin Kobaltoxydulhydrat suspendirt ist, es entsteht Kobaltchlorür, welches mit rother Farbe gelöst bleibt, und Kobaltoxydhydrat, denn:

$$3(CoO \cdot HO) + Cl = CoCl + Co_2O_3 \cdot 3HO.$$

Kobaltoxyduloxyd: $Co_3O_4$. Ist eine schwarze Verbindung, die durch schwaches Glühen verschiedener Kobaltverbindungen an der Luft entsteht. Glüht man stark, so resultirt das sehr beständige, in Säuren selbst beim Kochen, in Alkalien selbst beim Schmelzen unlösliche

Kobaltoxyduloxyd der Formel $Co_6O_7$, welches ebenfalls ein schwarzes Pulver darstellt.

## Kobaltoxydulsalze.

351. Diese sind im wasserfreien Zustande meist blau, im wasserhaltigen roth gefärbt, sind theils löslich, theils unlöslich im Wasser, röthen im neutralen Zustande das blaue Lackmuspapier und werden in der Hitze zersetzt. Ihre Lösungen sind roth und werden durch ätzende Alkalien blau (basisches Salz, das beim Kochen der Flüssigkeit in rothes Oxydulhydrat, an der Luft aber in blaugraues Oxyduloxydsalz übergeht), durch Ammoniak ebenso gefällt, (nur ist der durch letzteres erzeugte Niederschlag im Ueberschusse des Fällungsmittels zu einer bräunlichen Flüssigkeit löslich, aus der durch Kali blaues basisches Salz gefällt wird, welche Fällung die Gegenwart von Salmiak verhindert), kohlensaures Kali fällt pfirsichblüthroth (basisch-kohlensaures Kobaltoxydul), Schwefelwasserstoff saure Lösungen nicht, und nur solche neutrale, die eine schwache Säure enthalten, schwarz (Schwefelkobalt), Schwefelammonium erzeugt in neutralen, wie in sauren Lösungen einen schwarzen Niederschlag (CoS), Cyankalium einen gelben (CoCy, der sich im Ueberschusse des Fällungsmittels auflöst), gelbes Blutlaugensalz einen hellgrünen (2CoCy + FeCy), rothes einen braunrothen ($3\,CoCy + Fe_2Cy_3$), Oxalsäure einen rosenrothen, krystallinischen ($CoO \cdot C_2O_3$, löslich in Ammoniakflüssigkeit).

Die Boraxperle wird durch Kobaltoxydulsalze sowohl in der inneren, als auch in der äussern Löthrohrflamme blau gefärbt, welche Farbe auch diese Verbindungen den Glasflüssen ertheilen.

Die wichtigsten Kobaltoxydulsalze sind:

Salpetersaures Kobaltoxydul: $CoO \cdot NO_5$. Entsteht durch Auflösen von Kobalt oder kohlensaurem Kobaltoxydul in Salpetersäure und krystallisirt mit 6aq. in rothen, an der Luft zerfliesslichen Säulen. Es wird in der Hitze zersetzt und hinterlässt, wie wir schon oben erwähnten Kobaltoxyd.

Schwefelsaures Kobaltoxydul: $OoO . SO_3$. Krystallisirt unter 20° C. mit 7aq. und hat die Form des schwefelsauren Eisenoxyduls, zwischen 20° und 30° C. mit 6aq. Die Krystalle sind roth, schwerer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich, gehen erhitzt ihres gesammten Krystallwassers verlustig und hinterlassen wasserfreies Salz als rosenrothes Pulver, das mässig starke Glühhitze ohne Veränderung zu erleiden erträgt. Man erhält diesen Körper am einfachsten durch Auflösen des kohlensauren Kobaltoxyduls in verdünnter Schwefelsäure und Verdampfen der Lösung.

Kohlensaures Kobaltoxydul. Der pfirsichblüthrothe Niederschlag, der entsteht, wenn man kohlensaures Kali oder Natron zu einer Kobaltoxydulsalzlösung setzt, ist eine nach der Formel $5CoO \cdot 2CO_2 + 4aq.$ zusammengesetzte Verbindung, die mit Wasser gekocht in $CoO \cdot CO_2 + 2(CoO \cdot HO) + aq.$ übergeht. Das neutrale kohlensaure Kobaltoxydul: $CoO \cdot CO_2$ entsteht, wenn das basische Salz längere Zeit mit der Lösung eines sauren kohlensauren Alkalis in Berührung bleibt. Es bildet mit den kohlensauren Alkalien krystallisirbare Doppelsalze.

352. Smalte. Dieses aus kieselsauren Alkalien, kieselsaurem Kobaltoxydul und sehr häufig auch arsensaurem Kali bestehende Glas wird durch

Zusammenschmelzen des rohen — durch Rösten der Kobalterze dargestellten — Kobaltoxyduls (Zaffer) mit Glasmasse erhalten. Die erkaltete Masse wird gepulvert und geschlämmt und dient in der Technik als Malerfarbe. Sie kommt im Handel in drei Sorten vor, die sich durch Feinheit von einander unterscheiden.

Thénard's Blau oder Kobaltultramarin ist eine Verbindung von Kobaltoxydul mit Thonerde, wird als blaue Malerfarbe benutzt und erhalten, wenn man die zusammengemischten Lösungen von Alaun und einem Kobaltoxydulsalze mit kohlensaurem Kali oder Natron fällt und den ausgesüssten und getrockneten Niederschlag glüht.

Rinmann's Grün ist eine grüne, aus Kobaltoxydul und Zinkoxyd bestehende Farbe, die durch Fällen der vermischten Lösungen eines Kobaltoxydul- und eines Zinkoxydsalzes mit kohlensaurem Natron und Glühen des ausgewaschenen und getrockneten Niederschlages erhalten wird.

---

## Kobaltoxydsalze.

Mit den stärkeren Säuren kann sich das Kobaltoxyd nicht verbinden, da es mit ihnen in Berührung zersetzt wird. Es ist das essigsaure Kobaltoxyd das am meisten beständige Kobaltoxydsalz, ist im Wasser mit brauner Farbe löslich und wird durch Alkalien braun, durch gelbes Blutlaugensalz dunkelroth gefällt, welch letzterer Niederschlag aber grün ist, wenn dem Salze Kobaltoxydulsalz beigemengt war.

---

## Kobaltchlorür: CoCl.

Ist im wasserfreien Zustande blau, im wasserhaltigen rosenroth, löst sich im Wasser mit rosenrother Farbe auf, welche Auflösung eine blaue Farbe annimmt, wenn man ihr entweder durch Abdampfen oder durch Zusatz concentrirter Säuren Wasser entzieht. Schreibt man damit auf Papier, so ist die Schrift farblos, wird aber beim Erwärmen blau, beim Erkalten wegen Wasseranziehung wieder unsichtbar (sympathetische Tinte). Man erhält das Kobaltchlorür durch Auflösen von kohlensaurem Kobaltoxydul in Salzsäure.

Kobaltchlorid: $Co_2Cl_3$ ist nur in Lösung bekannt, ist sehr unbeständig und geht beim Erwärmen unter Chlorentwicklung in Chlorür über.

---

Mit Schwefel verbindet sich Kobalt zu

Kobaltsulphuret . . . . CoS

Kobaltsesquisulphuret . . $Co_2S_3$

und Kobaltbisulphuret . . . . $CoS_2$.

$Co_2S_3$ findet sich im Kobaltkies, $CoS_2$ im Glanzkobalt.

NB. Der Raum dieses Lehrbuches gestattet nicht auf die theoretisch interessanten Cyanverbindungen des Kobalt und auf die Kobaltiaksalze eingehen. Für die Praxis haben sie bislang noch keinen besondern Werth.

---

## 23. Nickel.

Ni = 29,6.

Syn. Nicolum. 353.

Geschichte. 1751 von Cronstedt entdeckt.

Vorkommen. Gediegen nur im Meteoreisen, sonst vererzt. Die wichtigsten Erze sind Kupfernickel: $Ni_2As$, Nickelglanz: $NiAs + NiS_2$, Nickelblüthe: $3NiO \cdot AsO_5 + 9aq.$, Haarkies: NiS, Nickelantimonglanz: $NiSb + NiS_2$.

Eigenschaften. Silberweisses, stark glänzendes Metall, von 8,8 specifischem Gewichte, magnetisch, dehn- und streckbar, luftbeständig, schmilzt schwieriger als Kobalt, geht in der Glühhitze der magnetischen Eigenschaft verlustig und ist in Salpetersäure leicht, in Schwefelsäure und Salzsäure langsam und zwar zu Oxydulsalz löslich. An der Luft erhitzt wird es oxydirt.

Wird im geschmolzenen Zustande erhalten, wenn man oxalsaures Nickeloxydul im heftigsten Schmiedefeuer, im zusammengesinterten porösen, als Nickelschwamm, wenn man Nickeloxydul mit Kohle glüht.

Das feinzertheilte Nickelmetall ist pyrophorisch.

Das im Handel vorkommende Nickel, welches man zur Herstellung der Nickelverbindungen benutzt, wird aus dem Kupfernickel und aus der Kobaltspeise — einem aus Nickel und Arsen bestehenden Nebenproducte von der Fabrikation der Smalte — gewonnen; letztere wird am häufigsten dazu benutzt. Man schmilzt sie mit kohlensaurem Kali zusammen, wobei sich arsenigsaures Kali und Nickeloxydul bilden, welch ersteres durch Behandlung mit Wasser entfernt wird. Das Nickeloxydul reducirt man mittelst Kohle im Schmiedefeuer.

Anwendung findet das Nickelmetall in der Technik zur Darstellung des Neusilbers.

---

Die Sauerstoffverbindungen des Nickels sind

Nickeloxydul . . . . . NiO

und Nickeloxyd . . . . . . . $Ni_2O_3$.

Nickeloxydul. Ist im wasserfreien Zustande ein grauschwarzes, im wasserhaltigen ein apfelgrünes Pulver, in der Hitze beständig, löslich in Säuren, wie auch in Ammoniak, welch letztere Lösung blau gefärbt ist. Wird erhalten wasserfrei durch Glühen des salpetersauren Salzes, als Hydrat durch Fällen einer Nickeloxydulsalzlösung mit Kalilauge und Kochen der Flüssigkeit, wodurch der entstandene, aus basischem Salze bestehende Niederschlag in Oxydulhydrat übergeht.

Nickeloxyd. Schwarzes, im Wasser unlösliches Pulver, welches sich mit Säuren nicht verbinden lässt, mit Schwefelsäure behandelt Sauerstoff und schwefelsaures Nickeloxydul, mit Salzsäure Nickelchlorür und Chlor gibt, geglüht in Sauerstoff und Nickeloxydul zerfällt, sich also ganz wie ein Hyperoxyd verhält. Es löst sich in Ammoniak unter Entwicklung von Stickstoff und wird als Hydrat ($3HO \cdot Ni_2O_3$) erhalten, wenn man durch Wasser, worin Nickeloxydulhydrat suspendirt ist, Chlorgas leitet. $3(NiO \cdot HO) + Cl = NiCl + Ni_2O_3 + 3HO$.

---

## Nickeloxydulsalze.

354. Die Nickeloxydulsalze und die ihnen entsprechenden Nickelhaloidsalze sind theils im Wasser löslich, theils unlöslich, sind im wasserfreien Zustande gelb, im wasserhaltigen grün und lösen sich im Wasser mit grüner Farbe. Sie geben mit Alkalien einen apfelgrünen (Nickeloxydulhydrat, mit röthlich blauer Farbe löslich in Ammoniak), mit kohlensauren Alkalien einen ebensolchen (basisch-kohlensaures Nickeloxydul), mit Schwefelammonium einen schwarzen Niederschlag (Schwefelnickel, etwas und zwar mit brauner Farbe löslich im Ueberschusse des Fällungsmittels). Schwefelwasserstoff prä-

cipitirt saure Lösungen nicht, neutrale hingegen schwarz; Cyankalium fällt gelblichgrün (Cyannickel, löslich im Ueberschusse des Fällungsmittels). Die Boraxperle wird durch Nickeloxydulsalze in der äussern Löthrohrflamme violett, beim Erkalten rothbraun, in der innern Flamme durch reducirtes Nickel, grau und trübe. Die Phosphorsalzperle wird in der äussern Flamme roth, beim Erkalten röthlich gelb, bleibt in der innern hingegen farblos.

Die wichtigsten Nickeloxydulsalze sind:

Salpetersaures Nickeloxydul: $NiO \cdot NO_5$. Krystallisirt mit 6 Aequivalenten Wasser in smaragdgrünen, in Wasser und Weingeist löslichen, an der Luft zerfliesslichen Krystallen, die in der Hitze zersetzt werden und nach dem Glühen Nickeloxydul zurücklassen. Dieses Salz wird durch Auflösen von Nickel in Salpetersäure, Abdampfen, etc. erhalten.

Schwefelsaures Nickeloxydul: $NiO \cdot SO_3$. Krystallisirt unterhalb 15° C. mit 7, über dieser Temperatur mit 6 Aequivalenten Wasser in dunkelsmaragdgrünen im Wasser löslichen Krystallen, die in der Hitze ihr Krystallwasser verlieren und wasserfreies Salz als gelbes Pulver zurücklassen, das in der Glühhitze zersetzt wird. Es bildet mit den schwefelsauren Alkalien krystallisirbare Doppelsalze.

Kohlensaures Nickeloxydul. Das neutrale Salz ist nicht bekannt. Das basische $2(NiO \cdot CO_2) + 3(NiO \cdot HO) + 2aq.$ entsteht als apfelgrüner Niederschlag, wenn ein lösliches Nickeloxydulsalz mit kohlensaurem Alkali zusammengebracht wird. Es ist in Säuren und Ammoniak löslich, verliert in der Glühhitze Wasser und Kohlensäure und wird zur Darstellunng anderer Nickelverbindungen benutzt. Es sind einige Verbindungen von kohlensaurem Nickeloxydul mit kohlensauren Alkalien bekannt.

---

### Nickelchlorür: NiCl.

Beim Erhitzen von metallischem Nickel im Chlorgase entsteht wasser- 355.
freies Nickelchlorür in sublimirbaren, goldgelben, glänzenden Nadeln, die an der Luft feucht werden und eine grüne Farbe annehmen, im Wasser sich sehr allmälig mit grüner Farbe lösen und sowohl mit Ammoniak, als mit Chlorammonium Verbindungen eingehen. $NiCl + 6aq.$ wird durch Auflösen von kohlensaurem Nickeloxydul in Salzsäure oder von Nickelmetall in Königswasser erhalten. Schreibt man mit einer Auflösung dieses Körpers auf Papier und erwärmt letzteres, so wird die Schrift gelb.

---

### Nickelsulphuret: NiS.

Findet sich in der Natur als Haarkies, ist eine schwarze, metallglänzende, magnetische Masse, die sich in Salzsäure und Königswasser auflöst und durch Fällen einer Nickeloxydulsalzlösung mit Schwefelammonium erhalten wird.

Das Nickelbisulphuret: $NiS_2$ findet sich in einigen Nickelerzen und kann, so wie das Nickelsubsulphuret: $Ni_2S$ künstlich dargestellt werden.

---

### Neusilber.

oder Argentan nennt man eine aus 100 Theilen Kupfer, 60 Theilen Zink und 40 Theilen Nickel bestehende Legirung, die in der Technik zur Darstellung verschiedener Geräthschaften angewendet wird.

Man muss sich hüten das Neusilber mit sauren Flüssigkeiten in Berührung zu lassen, da diessfalls giftige Verbindungen entstehen.

## 24. Chrom.

Cr = 96,28.

356. Syn. Chromium.

Geschichte. 1797 von Vauquelin im sibirischen Rothbleierze entdeckt und wegen der Farbe (χρῶμα) seiner Verbindungen Chrom genannt.

Vorkommen. Das Chrom findet sich in einigen Mineralien, von denen die wichtigsten der Chromeisenstein: $FeO \cdot Cr_2O_3$ und das Rothbleierz: $PbO \cdot CrO_3$ sind. Im Allgemeinen ist das Vorkommen des Chroms ein spärliches.

Eigenschaften. Ein im Aeussern dem Eisen ähnliches Metall von 7,3 specifischem Gewichte, luftbeständig, zersetzt in der Rothglühhitze das Wasser, ist unlöslich in Salpetersäure, sehr schwer löslich in Schwefel- und Salzsäure, leicht in Flusssäure, verbrennt an der Luft erhitzt zu Chromoxyd und geht mit Salpeter geschmolzen in Chromsäure über. — Es wird entweder durch elektrolytische Zersetzung des Chromchlorids oder durch Zersetzung des letztern mittelst Kalium erhalten.

Sämmtliche Chromverbindungen sind gefärbt; alle löslichen sind im hohen Grade giftig.

---

Sauerstoff verbindet sich mit Chrom in fünf Verhältnissen, von denen sich zwei als Basen, zwei als Säuren und eine indifferent verhalten.

Diese Verbindungen sind:

| | |
|---|---|
| Chromoxydul . . . . . | $CrO$ |
| Chromoxyd . . . . . . | $Cr_2O_3$ |
| Chromhyperoxyd . . . . | $CrO_2$ |
| Chromsäure . . . . . | $CrO_3$ |
| Ueberchromsäure . . . . | $Cr_2O_7$. |

Nebstdem ist noch ein Chromoxyduloxyd: $CrO \cdot Cr_2O_3$ bekannt.

357. Chromoxydul. Findet sich in der Natur in einer Art Granaten (Pyropen). Ist eine starke Base, stellt im trockenen Zustande ein braunes, in Säuren schwer lösliches Pulver dar, welches an der Luft, besonders im frischgefällten Zustande sehr schnell in Chromoxyduloxyd übergeht.

Wird durch Fällen einer Chromchlorürlösung mit Kali- oder Natronlauge bei vollkommnem Abschluss der Luft erhalten.

Chromoxyd. Kommt in der Natur im Chromeisensteine und in einigen Edelsteinen vor. Es ist eine schwache Base, überhaupt seinem chemischen Charakter nach dem Eisenoxyde und der Thonerde entsprechend, verhält sich auch öfters als Säure, wie diess im Chromeisensteine der Fall. Das Chromoxyd erscheint in mehreren Modifikationen. Wasserfrei ist es ein dunkelgrünes Pulver, oder es bildet kleine, fast schwarze, rhomboëdrische, dem Korund isomorphe Krystalle, die so hart sind, dass sie Glas ritzen; zerrieben geben sie ein grünes Pulver; sie sind von 5,21 specifischem Gewichte. Das Chromoxyd ist luft- und feuerbeständig, schmilzt nur vor dem Knallgasgebläse, ist im geglühten Zustande in Säuren unlöslich, ertheilt den Glasflüssen eine schön grüne Farbe und wird nur in sehr starker Glühhitze durch Kohle reducirt. Man erhält es durch Erhitzen des chromsauren Quecksilberoxyduls ($Hg_2O \cdot Cr_2O_3$), oder durch Schmelzen von saurem-chromsaurem Kali mit kohlensaurem Kali und Salmiak und Behandlung

des Rückstandes mit Wasser, oder durch Reduction des sauren chromsauren Kalis mit organischen Substanzen in der Hitze, oder endlich, und zwar im krystallisirten Zustande dadurch, dass man durch eine glühende Porzellanröhre Dämpfe von Chlorchromsäure leitet.

$2(Hg_2O \cdot CrO_3) = Cr_2O_3 + Hg_4 + O_5$.

$KaO \cdot 2CrO_3 + KaO \cdot CO_2 + 2H_4NCl = Cr_2O_3 + 2KaCl + \dot{N} + H_4NO \cdot CO_2 + 4HO$.

$2CrO_2Cl = Cr_2O_3 + Cl_2 + O$.

Man bedient sich des wasserfreien Chromoxydes in der Glas- und Porzellanmalerei.

Die Lösungen der grünen Chromoxydsalze, die das Chromoxyd in einer besondern Modifikation enthalten, geben mit ätzenden Alkalien einen grünen, nach der Formel $Cr_2O_3 \cdot 6HO$ zusammengesetzten Niederschlag, der im Ueberschusse des Fällungsmittel und auch im trocknen Zustande in Kali oder Natronlauge löslich ist. Kocht man die grüne Lösung, so fällt das Hydrat $Cr_2O_3 \cdot 5HO$ nieder; diess ist in Alkalien unlöslich und gibt mit Säuren grüne, grösstentheils unkrystallisirbare Salze. Die rothen Chromoxydsalze, so der gewöhnliche Chromalaun, enthalten wieder eine andere Modification des Chromoxydes und geben mit Ammoniak einen rothen Niederschlag, der im Ueberschusse des Fällungsmittels löslich ist; lässt man die Flüssigkeit verdunsten, so scheidet sie violettes Chromoxydhydrat aus. Dieser Niederschlag hat die Zusammensetzung $Cr_2O_3 \cdot 9HO$, er geht in der Hitze unter Verlust des gesammten Hydratwassers in die grüne Modifikation über. Sämmtliche Chromoxydhydrate verlieren in der Hitze ihr Krystallwasser, zeigen bis zu einem bestimmten Punkte geglüht Feuererscheinung, womit die Löslichkeit in Säuren aufhört. Beim Erhitzen einer Auflösung von Chromalaun in Ammoniakflüssigkeit bei einer 55° C. nicht übersteigenden Temperatur scheidet sich ein graugrüner Niederschlag ab, dessen Zusammensetzung $Cr_2O_3 \cdot 7HO$ ist.

## Chromsäure.

Im Rothbleierze ist die Chromsäure an Bleioxyd gebunden. 358.

Eigenschaften. Die reine Chromsäure erscheint entweder in rothen Krystallen, oder als rothe amorphe Masse. Sie ist geruchlos, hat einen schrumpfend sauern Geschmack, ist eines der heftigsten ätzenden Gifte und oxydirt viele anorganische (schweflige Säure, Schwefelwasserstoff arsenige und phosphorige Säure, u. dgl.) und die meisten organischen Körper mit Heftigkeit (Alkohol damit in Berührung gebracht entzündet sich), indem sie dabei in Chromoxyd übergeht.

Sie nimmt aus der Luft Feuchtigkeit auf und zerfliesst, schmilzt bei 190° C., wobei sie schwarz wird und zerfällt bei 300° in Sauerstoff und Chromhyperoxyd. An der Luft stark erhitzt entweicht Sauerstoff und es bleibt Chromoxyd zurück, was auch beim Erhitzen mit Schwefelsäure geschieht, nur dass sich hier das Chromoxyd mit der Säure verbindet. Mit Salzsäure gibt die Chromsäure Chromchlorid und Chlor denn:

$$2CrO_3 + 6HCl = Cr_2Cl_3 + 6\ HO + 3Cl.$$

Demnach gehört die Chromsäure zu den kräftigsten Oxydationsmitteln. Sie verbindet sich mit Schwefelsäure zu einer krystallisirbaren Verbindung und bildet mit den Basen die chromsauren Salze, in deren neutralen sich der Sauerstoff der Base zu dem der Säure verhält, wie 1:3. Diese Salze sind den schwefelsauren isomorph.

Darstellung. Man erhält die Chromsäure: a) indem man die Lösung des sauren-chromsauren Kalis mit Kieselflusssäure zersetzt, vom Niederschlage abgiesst, (da aus oben angeführten Gründen nicht filtrirt wer-

den darf), eindampft und in der Kälte krystallisiren lässt, b) durch Zersetzung des sauren-chromsauren Kalis mit concentrirter Schwefelsäure und — nachdem saures-schwefelsaures Kali auskrystallisirt — Abdampfen u. s. f. (diessfalls enthält die Chromsäure Schwefelsäure), c) durch Behandlung des chromsauren Bleioxydes mit Schwefelsäure, Abgiessen vom ausgeschiedenen schwefelsauren Bleioxyde und Behandeln wie oben.

Aus ihrer wässerigen wird sie durch concentrirte Schwefelsäure als rothes Pulver gefällt, das man auf porösen Steinen trocknen kann.

Anwendung findet diese Säure in der Chemie und Mikroskopie, ferner zur Erhärtung anatomischer Präparate, z. B. des Gehirnes.

359. Ueberchromsäure. Ist im isolirten Zustande nur in ätherischer Lösung, im verbundenen nur mit Pflanzenbasen bekannt. Die Säure ist sehr leicht zersetzbar und entsteht, wenn Chromsäure mit Wasserstoffhyperoxyd zusammenkommt.

Chromhyperoxyd (braunes Chromoxyd), von Einigen als chromsaures Chromoxyd $Cr_2O_3$ (= $3CrO_2$) betrachtet, ist ein braunes Pulver und entsteht als Niederschlag, wenn man die Lösungen von neutralem chromsaurem Kali und einem neutralen Chromoxydsalze vermischt. Der aus einer Chromalaunlösung durch neutrales chromsaures Kali abgeschiedene Niederschlag ist nach $3Cr_2O_3 \cdot 2CrO_3 + 9aq.$, der nach dem vorsichtigen Erhitzen der Chromsäure bleibende Rückstand nach $Cr_2O_3 \cdot 3CrO_3$ zusammengesetzt.

Chromoxydul entsteht als Hydrat, wenn vollkommen luftfreie Lösungen von Chromchlorür und Aetzkali zusammengebracht werden. Der Niederschlag geht mit der Luft in Berührung sehr schnell in Chromoxyd über.

## Chromoxydulsalze.

360. Sind sehr unbeständig, gehen an der Luft leicht in Oxydsalze über und geben — wie auch die ihnen correspondirenden Haloïdsalze — folgende Reaktionen: Kali und Natron fällen braungelb (Oxydulhydrat), Ammoniak blau (der Niederschlag wird an der Luft grün), Schwefelkalium schwarz (Schwefelchrom), Cyankalium weiss, schwefligsaures Kali ziegelroth, phosphorsaures Natron blau und kohlensaures Natron gelb.

## Chromoxydsalze.

Sind entweder grün oder violett gefärbt, theils im Wasser löslich, theils unlöslich, die löslichen röthen Lackmus. Sie werden beim Glühen zersetzt. Den grünen sowohl als den violetten liegt eine besondere Modifikation des Chromoxydes zu Grunde. Die löslichen werden durch fixe Alkalien bläulich-grün gefällt (Chromoxydhydrat), der Niederschlag ist im überschüssigen Fällungsmittel mit smaragdgrüner Farbe löslich, beim Kochen scheidet sich aus der Flüssigkeit wieder Chromoxydhydrat aus. Ammoniak fällt ebenso, der Niederschlag ist im überschüssigen Ammon mit rother Farbe löslich und scheidet sich beim Kochen vollständig ab. Kohlensaure Alkalien fällen graublau (basisch-kohlensaures Chromoxyd, löslich im Ueberschusse des Alkali), Schwefelwasserstoff und Blutlaugensalz nicht, Schwefelammonium fällt Oxydhydrat und es entweicht Schwefelwasserstoff. Phosphorsaures Natron fällt die grünen Lösungen grün, die violetten violett. Die Phosphorsalzperle wird durch Chromoxydsalze zu einem klaren, schwach gelblichen Glase, das beim Erkalten eine smaragdgrüne Farbe animmt. Mit Salpeter geschmolzen gehen diese Salze in chromsaure Salze über.

Schwefelsaures Chromoxyd. Das neutrale Salz: $Cr_2O_3 \cdot 3SO_3$

erscheint in einer grünen nicht krystallisirbaren und in einer rothen krystallisirenden ($Cr_2O_3 \cdot 3SO_3 + 15aq.$) Modifikation. Das wasserfreie Salz ist pfirsichblüthroth. Ausser dem neutralen ist noch ein zweidrittel und ein zwei-neuntel schwefelsaures Chromoxyd bekannt. Die Formel des erstern ist $Cr_2O \cdot 2SO_3$, die des letztern $3Cr_2O_3 \cdot 2SO_3 + 12aq$. Von den Doppelsalzen des neutralen schwefelsauren Chromoxydes sei hier nur erwähnt:

## Schwefelsaures Chromoxyd-Kali.

$KaO \cdot SO_3 + Cr_2O_3 \cdot 3SO_3$; krystallisirt: $KaO \cdot SO_3 + Cr_2O_3 \cdot 3SO_3 + 24aq$.

Syn. Kali-Chromalaun, gewöhnlich Chromalaun genannt. 361.

Eigenschaften. Dunkel purpurfarbene, dem Kali-Thonerdealaun isomorphe Krystalle, luftbeständig, im Wasser leicht löslich, welche Lösung bei 75° C. eine grüne Farbe annimmt und die Fähigkeit zu Krystallisiren verliert, die erst dann zurückkehrt, wenn die Flüssigkeit nach wochenlangem Stehen wieder eine violette Farbe angenommen hat. Die Krystalle sind unlöslich im Weingeiste und werden in der Glühhitze zersetzt.

Darstellung. Zu einer concentrirten Lösung von saurem-chromsaurem Kali in Schwefelsäure enthaltendem Wasser setzt man unter Vermeidung von Erhitzung Weingeist, wodurch die Chromsäure in Chromoxyd verwandelt wird, indem ihr Sauerstoff oxydirend auf den Weingeist wirkt. Es scheidet sich ein Krystallmehl von Chromalaun aus, das man auf dem Filter sammelt und mit kaltem Wasser so lange wäscht, bis die ablaufende Flüssigkeit violett gefärbt erscheint. Man löst nun in destillirtem Wasser auf und lässt die Flüssigkeit an einem kühlen Orte stehen. Nach einiger Zeit schiessen grosse Krystalle des Chromalauns an.

---

## Chromsaure Salze.

Diese sind von gelber oder gelbrother Farbe, im Wasser theils löslich, theils unlöslich, krystallisiren meist ohne Wasser, sind den entsprechenden schwefelsauren isomorph und werden in der Hitze, durch concentrirte Säuren, durch organische Substanzen u. dgl. zersetzt. 362.

Von den Chromaten sind unlöslich das Baryt-, Blei-, Wismuth-, Quecksilber- und Silbersalz, die übrigen sind löslich.

## Neutrales chromsaures Kali: $KaO \cdot CrO_3$.

Syn. Gelbes chromsaures Kali.

Eigenschaften. Krystallisirt in citronengelben, doppeltsechsseitigen Pyramiden, die dem neutralen schwefelsauren Kali isomorph sind, einen bitter metallischen Geschmack besitzen, sich in zwei Theilen kaltem und weniger heissem Wasser mit gelber Farbe lösen, in Alkohol unlöslich sind, durch reducirende Körper leicht unter Ausscheidung von Chromoxyd zersetzt werden und in wässeriger Lösung alkalisch reagiren. Dieses Salz gehört zu den heftigsten ätzenden Giften. Es schmilzt bei hoher Temperatur ohne Zersetzung zu erleiden und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Mit Säuren behandelt gibt es die Hälfte seines Kali an diese ab und es entsteht eine rothe Lösung, die beim Verdampfen saures-chromsaures Kali krystallisiren lässt. Die Lösung des neutralen Salzes gibt beim Abdampfen — ohne Zusatz irgend eines fremden Körpers — rothe Krystalle von saurem Kalichromat und aus der stark alkalischen Mutterlauge krystallisirt erst das neutrale Salz.

Verunreiniget findet sich unser Körper meist mit schwefelsaurem Kali, da beide Materien wegen Isomorphie zusammenkrystallisiren, welche

Verunreinigung dadurch erkannt wird, dass man das zu prüfende Salz mit Salzsäure und Weingeist erhitzt und mit Chlorbaryum versetzt. Entsteht ein weisser Niederschlag, so war Kalisulphat zugegen.

Darstellung. Siehe unter der folgenden Verbindung.

Anwendung findet dieses Salz in der Chemie und Technik.

---

### Saures chromsaures Kali: $KaO \cdot 2CrO_3$

363. Syn. Rothes oder doppelt chromsaures Kali.

Eigenschaften. Dieses Salz krystallisirt in grossen, morgenrothen, 4seitigen Tafeln oder Säulen, die ohne Geruch, von bitterlich metallischem Geschmacke sind, an der Luft beständig bleiben und sich in 10 Theilen kaltem und weniger heissem Wasser mit rother Farbe lösen. Es schmilzt in der Glühhitze zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, die beim Erkalten erstarrt und schlüsslich nach allen Richtungen zerstäubt. Bei sehr hoher Temperatur wird es in einfach-chromsaures Kali, Chromoxyd und Sauerstoff, beim Erhitzen mit Schwefelsäure in schwefelsaures Chromoxyd-Kali und Sauerstoff verwandelt, in Berührung mit organischen, überhaupt reducirenden Körpern unter Chromoxydbildung desoxydirt. Mit der Lösung dieses Körpers getränktes Papier verglimmt beim Trocknen.

Das saure chromsaure Kali ist eines der heftigsten ätzenden Gifte und behauptet in dieser Reihe fast gleichen Rang mit dem ätzenden Quecksilbersublimat; in Lösung mit der äussern Haut längere Zeit in Berührung erzeugt es bösartige Geschwüre. Das beste Gegenmittel bei Vergiftungen damit ist ein dünner Brei aus Zuckersyrup und Eisenfeile oder in Ermanglung dessen schleimige Decocte, Zuckerwasser und Milch.

Darstellung. Wenn man geschlämmten Chromeisenstein ($FeO \cdot Cr_2O_3$) mit Salpeter zusammenschmilzt, so wird durch den Sauerstoff der Salpetersäure das Eisenoxydul in Eisenoxyd und das Chromoxyd in Chromsäure verwandelt, welch' letztere mit dem Kali saures chromsaures Kali bildet. Behandelt man die erkaltete Masse mit Wasser, so löst sich saures Kalichromat auf und Eisenoxyd bleibt zurück, von dem die Lösung abgegossen wird, die man dann abdampft und krystallisiren lässt. Durch Umkrystallisiren wird das Salz gereinigt.

Setzt man zur Lösung kohlensaures Kali, so wird sie gelb, indem einfach-chromsaures Kali entsteht, das durch Abdampfen, u. s. w. erhalten werden kann.

Anwendung findet dieser Körper in der Chemie und Technik, als Reagens, zur Darstellung von Präparaten und zum Färben. In der Medicin hat man es innerlich als Emeticum und Alterans, äusserlich als Causticum benutzt, indess ist es ein für den innern Gebrauch sehr entbehrliches Mittel; die äussere Anwendung, nämlich als Aetzmittel, liesse sich eher rechtfertigen.

---

364. Dreifach-chromsaures Kali: $KaO \cdot 3CrO_3$, schliesst in tiefrothen Krystallen an, wenn man eine mit Salpetersäure versetzte zweifach-chromsaure Kalilösung abdampft.

Chlorchromsaures Kali: $KaO \cdot (CrO_3 \cdot CrO_2Cl)$, auch als zweifach-chromsaures Chlorkalium: $KaCl \cdot 2CrO_3$ betrachtet, entsteht, wenn man saures, chromsaures Kali mit Salzsäure erwärmt. Beim Erkalten krystallisirt die fragliche Verbindung in vierseitigen Prismen heraus, die luftbeständig sind, sich in Salzsäure unverändert lösen, durch Wasser aber zersetzt werden. Sie entstehen nach folgender Gleichung: $KaO \cdot 2CrO_3$ +

$HCl = KaCl \cdot 2CrO_3 + HO$. Erhitzt man die Krystalle im trockenen Zustande, so entweicht reines Chlorgas. Dass dieses Salz wirklich chlorchromsaures Kali sei, beweist die Existenz der Chlorchromsäure: $CrO_2Cl$, die man als blutrothe, durch Wasser in Chromsäure und Salzsäure zerfallende Flüssigkeit erhalten hat.

Chromsaures Ammon: $AmO \cdot CrO_3$, sowie saures chromsaures Ammon: $AmO \cdot 2CrO_3$ correspondiren mit den Kaliverbindungen und geben zum Glühen erhitzt unter Entweichen von Ammon und Sauerstoff reines Chromoxyd.

Chromsaurer Baryt: $BaO \cdot CrO_3$ ist ein im Wasser unlösliches gelbes Pulver, das als Malerfarbe benutzt wird (gelbes Ultramarin).

---

Chromchlorür: $CrCl$ wird als weisse Masse, die sich im Wasser mit blauer Farbe löst und an der Luft grün wird, indem Oxychlorid ($Cr_2O_3 \cdot 2Cr_2Cl_3$) entsteht, erhalten, wenn man Chromchlorid im Wasserstoffstrome erhitzt.

Chromchlorid: $Cr_2Cl_3$ bildet schöne violette, glänzende Blättchen, die an der Luft erhitzt in Chromoxyd verwandelt werden, sich in Chromchlorür enthaltendem Wasser lösen und mit Wasser grüne Hydrate bilden. Man erhält das wasserfreie Chromchlorid, wenn über ein glühendes Gemenge von Chromoxyd und Kohle Chlorgas leitet; es sublimirt in den kältern Theilen des Apparates.

---

## 25. Uran

$Ur = 60$.

Syn. Uranium, Uranmetall. 365.

Geschichte. 1789 von Klaproth in der Pechblende entdeckt, lange Zeit mit seinem Oxydule verwechselt, bis es 1840 Peligot gelang, das reine Metall abzuscheiden.

Vorkommen. Das Uran findet sich zumeist in der Pechblende oder dem Uranpecherze: $UrO \cdot Ur_2O_3$, ferner im Uranocher: $Ur_2O_3 \cdot HO$, Uranvitriol: $Ur_2O_3 \cdot SO_3$, Uranit: $(3CuO \cdot PO_5) + 2(3Ur_2O_3 \cdot PO_5) + 24aq.$, u. A. m.

Eigenschaften. Schwarzes Pulver, welches unter dem Polirstahle Metallglanz annimmt, oder eisenglänzende Metallmasse, bleibt an der Luft und im Wasser unverändert, verbindet sich beim Erhitzen an der Luft unter Feuererscheinung mit dem Sauerstoffe, ebenso mit dem Schwefel, Chlor, Brom, Jod u. A. m. In Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure ist es löslich, in den beiden letzteren Säuren unter Wasserstoffentwicklung.

Darstellung. Das reine Uranmetall erhält man entweder durch Erhitzen von Uranchlorür und Kalium in einem Platin- oder Eisentiegel oder durch Glühen von Uranchlorür mit Aluminium im Porzellantiegel, im letzteren Falle als Regulus.

Das Uranpecherz ist das Material aus dem alle Uranverbindungen dargestellt werden. Man digerirt es mit verdünnter Salpetersäure, wodurch es sich auflöst, nur Silicate und Schwefel zurücklässt, leitet in die Flüssigkeit Schwefelwasserstoff, wodurch Arsen, Blei und Kupfer als Schwefelmetalle niedergeschlagen werden, dampft die filtrirte Flüssigkeit zur Trockniss ein und behandelt nach dem Erkalten mit Wasser, worin sich salpetersaures Uranoxyd löst, während die Oxyde des Mangans, Eisens und Kobalts zurückbleiben. Die filtrirte Flüssigkeit gibt beim Verdampfen Krystalle von

salpetersaurem Uranoxyd, die nun zur Darstellung anderer Verbindungen benutzt werden können.

---

366. Die bekanntern Sauerstoffverbindungen des Urans sind:

| | |
|---|---|
| Uranoxydul . . . . . | UrO |
| Uranoxyd . . . . . | $Ur_2O_3$ |
| Uranoxyduloxyd . . . | $UrO \cdot Ur_2O_3$. |

Uranoxydul. Ist ein schwarzes, im krystallinischen Zustande kupferrothes, im Wasser unlösliches, in Säuren lösliches Pulver, welches sich an der Luft bald in Oxyduloxyd verwandelt, indess im krystallinischen Zustande beständiger ist. Es verbindet sich mit Wasser zu röthlich braunem Uranoxydulhydrat: $UrO \cdot HO$, welches aus Uranoxydulsalzen durch ätzende Alkalien gefällt wird. Man erhält das Uranoxydul durch Erhitzen des Hydrates unter Luftabschluss oder durch Glühen des oxalsauren Salzes im Wasserstoffstrome.

Uranoxyd. Ist ein ziegelrothes, im Wasser unlösliches, in Säuren lösliches Pulver, welches an der Luft erhitzt in Uranoxyduloxyd übergeht und sich sowohl als Base, als auch als Säure verhält; mit Wasser bildet es das gelbe Uranoxydulhydrat: $Ur_2O_3 \cdot HO$. Man erhält das Uranoxyd durch gelindes Glühen des salpetersauren Salzes unter Abschluss der Luft. Wegen der Eigenschaft sich mit Basen zu verbinden, hat man diesen Körper auch Uransäure genannt.

Uranoxyduloxyd. Ist ein grünes, im Wasser unlösliches, in Salpetersäure leicht, in Schwefel- und Salzsäure schwieriger lösliches Pulver, welches in der Hitze durch Wasserstoff leicht zu Oxydul reducirt wird. Aus seiner Auflösung in Säuren wird es durch Ammoniakflüssigkeit als graugrünes Oxyduloxydhydrat gefällt. In der Glühhitze gibt das $UrO \cdot Ur_2O_3$ Sauerstoff ab und verwandelt sich in schwarzes $2UrO \cdot Ur_2O_3$. Man erhält diesen Körper durch Erhitzen einiger Uranverbindungen, so des Uranoxyd-Ammoniaks, salpetersauren Uranoxydes, u. dgl. an der Luft.

---

## Uranoxydulsalze.

Diese sind grün, theils löslich im Wasser, theils unlöslich und werden sehr leicht durch oxydirende Mittel in Oxydsalze übergeführt.

Kaustische Alkalien erzeugen in den Lösungen dieser Salze einen rothbraunen (Oxydulhydrat), kohlensaure einen grünen (Uranoxydulhydrat, löslich im Ueberschusse des Fällungsmittels), phosphorsaure einen grünlich-weissen Niederschlag. Gelbes Blutlaugensalz fällt alsogleich, rothes erst nach einiger Zeit rothbraun, Schwefelammonium schwarz (Schwefeluran). Das Verhalten vor dem Löthrohre ist das der Uranoxydsalze.

Von diesen Salzen ist das bemerkenswertheste das schwefelsaure Uranoxydul: $UrO \cdot SO_3$, welches mit vier Aequivalenten Wasser in grünen, luftbeständigen Prismen krystallisirt, die im Wasser löslich sind und in der Hitze zersetzt werden. Sie bilden mit den schwefelsauren Alkalien in dunkelgrünen Krystallen erscheinende Doppelsalze und verbinden sich mit schwefelsaurem Uranoxyd zu: $UrO \cdot SO_3 + Ur_2O_3 \cdot 3SO_3$.

---

## Uranoxydsalze.

Diese sind gelb, theils löslich im Wasser, theils unlöslich; die löslichen reagiren schwach sauer und erscheinen in gelben, etwas in's Grüne schillernden Krystallen. Sie werden sämmtlich in der Hitze zersetzt. 367.

In den Lösungen dieser Salze erzeugen ätzende Alkalien einen bräunlichgelben (Uranoxyd-Alkali), kohlensaure einen hellgelben, im Ueberschusse des Fällungsmittels löslichen, phosphorsaure einen gelben (phosphorsaures Uranoxyd) und gelbes Blutlaugensalz einen braunrothen Niederschlag. Schwefelammonium fällt schwarz (Schwefeluran), Schwefelwasserstoff reducirt und färbt grün.

Die Phosphorsalz-, wie die Boraxperle werden durch Uranoxydsalze in der innern Löthrohrflamme grün, in der äussern gelb gefärbt.

Die wichtigsten dieser Salze sind:

Salpetersaures Uranoxyd: $Ur_2O_3 \cdot NO_5$. Dieses krystallisirt in grossen gelben, ein wenig in's Grünliche schillernden, rhombischen Prismen, die 6aq. enthalten, in Wasser und Weingeist löslich, geruchlos, aber von herb-metallischem Geschmacke sind, an der Luft verwittern, in der Hitze in ihrem Krystallwasser schmelzen, in grösserer Hitze dagegen zersetzt werden. Ihre Darstellung wurde unter Uran gelehrt.

Schwefelsaures Uranoxyd: $Ur_2O_3 \cdot SO_3$ krystallisirt in citronengelben Krystallen, die 3aq. enthalten, in Wasser und Weingeist löslich sind, in der Hitze zersetzt werden und mit den schwefelsauren Alkalien lösliche und krystallisirbare Doppelsalze bilden.

Kohlensaures Uranoxyd-Ammon: $Ur_2O_3 \cdot CO_2 + 2(AmO \cdot CO_2)$, erscheint in schwefelgelben, glänzenden Krystallen, die sich im Wasser in geringer Menge lösen, an der Luft, wie auch in der Hitze zersetzt werden, nach dem Glühen Uranoxyd zurücklassen, und erhalten werden, wenn man Uranoxyd-Ammon (den gelben Niederschlag, den Ammoniak in Uranoxydsalzen hervorbringt) in einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammon auflöst und die Flüssigkeit der Ruhe überlässt; nach einiger Zeit scheiden sich Krystalle dieses Salzes aus.

---

## Uranchlorür: UrCl

erscheint in schwarzgrünen, metallglänzenden Oktaëdern, die an der Luft zerfliessen, im Wasser mit dunkelsmaragdgrüner Farbe löslich sind und sich in der Hitze verflüchtigen. Man erhält diesen Körper, wenn man über ein glühendes Gemenge von Uranoxydul und Kohle trockenes Chlorgas leitet, an den kältern Theilen der Gefässe sublimirt. 368.

Beim Erhitzen von Uranoxydul im Chlorgase entsteht das gelbe, krystallinische Uranoxychlorid: $Ur_2Cl_3 + 2Ur_2O_3$, welches in Wasser und Weingeist löslich ist und sich mit Chloralkalimetallen zu krystallisirbaren Doppelsalzen verbindet.

---

Das Uranoxyd-Kali: $KaO \cdot Ur_2O_3$ ist roth, entsteht als Niederschlag, wenn Uranoxydsalze mit ätzendem Kali versetzt werden, und wird in der Glasfabrikation benutzt.

Das Uranoxyd-Ammon: $AmO \cdot Ur_2O_3$ fällt aus den Uranoxydsalzen als gelber Niederschlag heraus, wenn selbe mit Aetzammoniak versetzt werden. Es wird in der Hitze zersetzt und zur Darstellung von Uranpräparaten gebraucht.

---

## 26. Zink.

$Zn = 32,5$.

369. Syn. Zincum. Aeltere Namen: Speltrum, Spiauter. —

Geschichte. Wird im 13. Jahrhundert von Albertus Magnus, im 16. von Theophrastus Paracelsus erwähnt.

Vorkommen. Zink findet sich niemals gediegen, sondern immer in Verbindung mit andern Körpern in Schlesien, Ungarn, Kärnthen, England, Frankreich, am Rheine, u. s. w. Die wichtigsten Zinkerze sind: Der edle Galmey oder Zinkspath ($ZnO \cdot CO_2$), der gemeine Galmey ($2(3ZnO \cdot SiO_3) + 3aq.$), die Zinkblende ($ZnS$) und der Zinkvitriol ($ZnO . SO_3$); letzterer ist in einigen Grubenwässern gelöst.

Eigenschaften. Das reine Zink ist ein bläulichweisses, stark glänzendes Metall und hat grosse Neigung zum Krystallisiren; die Grundform der Krystalle ist das sechsseitige Prisma. Es ist dehnbar, besonders bei 100° C., gewöhnlich von 6,8, als Blech von 7,2 specifischem Gewichte, wird bei 200° C. so spröde, dass es gepulvert werden kann (granulirtes Zink), zeigt auf dem Bruche ein blättrig strahliges Gefüge, schmilzt bei 412° C. und verdampft in starker Rothglühhitze. Beim Reiben erzeugt es einen eigenthümlichen Geruch; es bleibt an trockener Luft unverändert, verliert an feuchter seinen Glanz und bedeckt sich mit einem grauen Anfluge. An der Luft erhitzt fängt das Zink in starker Rothgluth Feuer und verbrennt mit blauweisser Flamme zu Zinkoxyd, welches als sehr leichtes Pulver in der Luft schwebt (philosophische Wolle), theils aber auch sich an die Tiegelwände anlegt; dieses Experiment wird am besten in einem schiefstehenden Tiegel vorgenommen. Wasser wird bei gewöhnlicher Temperatur nicht, wohl aber in der Glühhitze durch Zink zerlegt.

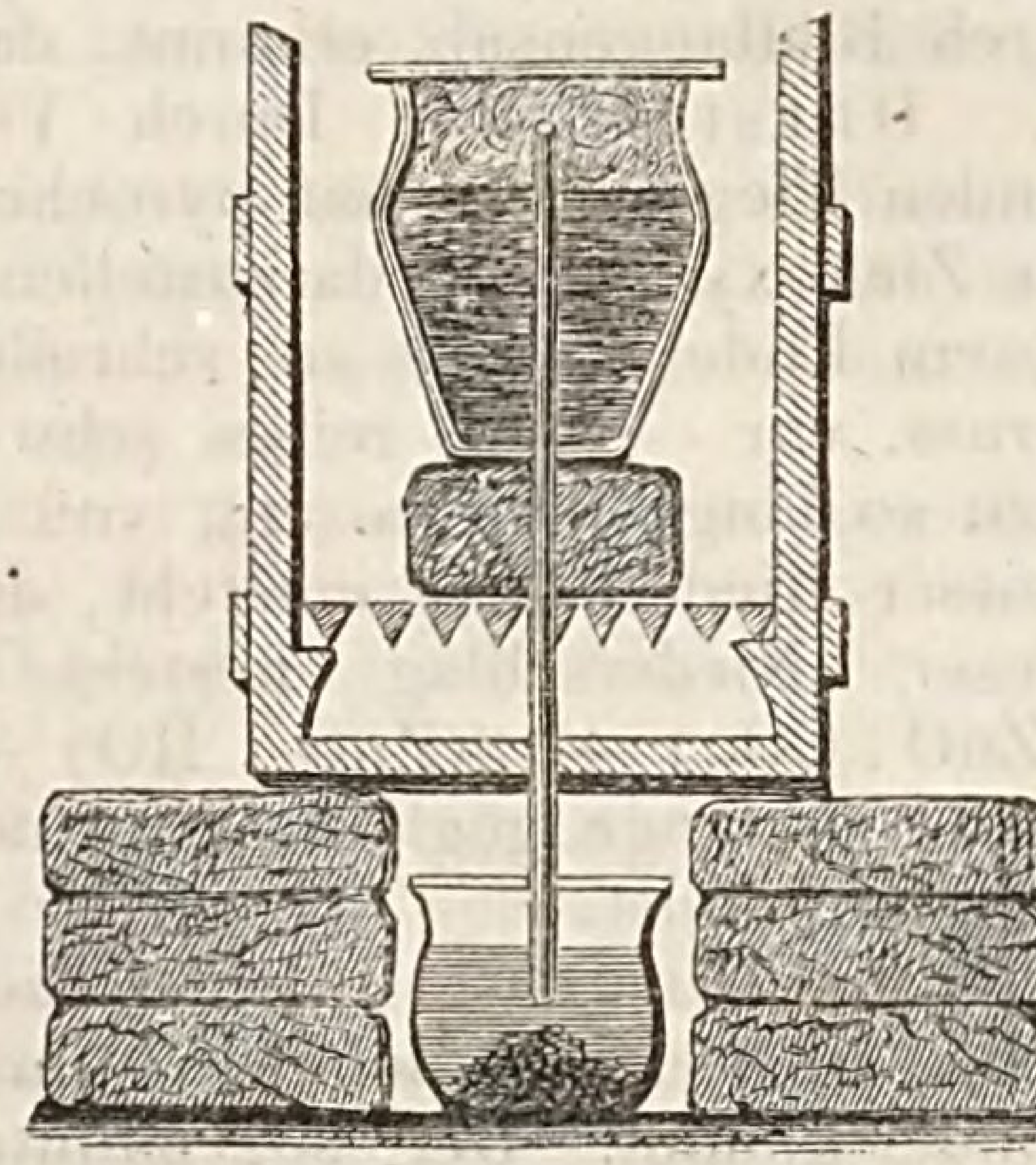
Löslich ist unser fragliches Metall in Schwefel- und Salzsäure unter Wasserstoffentwicklung, im Königswasser, in Salpetersäure (wo neben salpetersaurem Zinkoxyd auch salpetersaures Ammon entsteht), in Aetzkali und Aetznatronlauge (ebenfalls unter Wasserstoffentwicklung) in der Hitze. Berührt man ein in kalter Aetzkalilauge stehendes Zinkstäbchen mit Eisen, so löst es sich auf und das Eisen bleibt unverändert, welche Erscheinung sich dadurch erklären lässt, dass eine galvanische Kette entsteht, deren positives Element Zink, das negative Eisen ist und bei Gegenwart von Alkalien sich das Vereinigungsstreben des Zinkes zum Sauerstoff besonders geltend macht.

Sehr viele Salze der schweren Metalle werden in ihrer Auflösungen durch Zink zersetzt und es scheiden sich die Metalle aus.

370. Darstellung. Chemisch reines Zink erhält man durch Reduction des reinen Zinkoxydes mit Kohle.

Im Grossen wird das Zink aus den Zinkerzen, namentlich dem Galmey und der Zinkblende gewonnen. Diese Erze werden geröstet und mit Kohle vermengt in eigens dazu bestimmten Oefen in Retorten erhitzt; das frei werdende Zink destillirt in die Vorlage über. In England verwendet man hierzu Tiegel, durch deren Boden eine Thonröhre geht, die sich fast bis an den Deckel erstreckt und in ein unterhalb befindliches Gefäss mündet, das kaltes Wasser enthält. Man nennt dieses Verfahren, wobei also das freiwerdende Zink in Dampfgestalt die Röhre passirt und im Wasser verdichtet wird, Destillatio per descensum. Fig. 18. zeigt eine solche Vorrichtung.

Fig. 18.



Das Zink verbindet sich direkt, auch in der Hitze nicht mit Schwefel. Auf diese Eigenthümlichkeit gründet sich ein Verfahren der Reinigung dieses Metalles, wodurch es für die gewöhnlichen chemischen Zwecke brauchbar gemacht wird. Man schmilzt nämlich Schwefel und Zink zusammen, rührt um und lässt, nachdem diess einige Zeit geschehen, erkalten. Das reine Zink sammelt sich am Boden des Gefässes an und darüber befindet sich eine Schichte, die aus den Schwefelverbindungen der verunreinigenden Metalle besteht.

Das käufliche Zink löst sich in Säuren unter Verbreitung eines eigenthümlichen Geruches und Absetzung eines schwarzen Humuskörpers auf, was beim gereinigten nicht der Fall ist.

Um noch auf die Bereitung des granulirten Zinkes zu kommen, sei erwähnt, dass, wenn man Zink schmilzt und in einer mit Kreide ausgestrichenen Büchse bis zum Erkalten schüttelt, man das granulirte Zink erhält, das durch Waschen von der Kreide und durch Sieben von den grössern Stücken befreit werden kann.

Anwendung findet das Zink in der Chemie als Reagens, zur Darstellung von Präparaten, in der Technik zur Bereitung der Zinkbleche, u. s. w. Kurz die Anwendung ist eine sehr vielfache.

---

## Zinkoxyd: ZnO.

Syn. Zincum oxydatum, Zinc. oxyd. album, Flores zinci, Zinkkalk, weisses Nichts, philosophische Wolle. 371.

Geschichte. 1735 von Hellot dargestellt.

Vorkommen. Frei im Rothzinkerze, in Verbindung mit Säuren in den unter Zink erwähnten Mineralien.

Eigenschaften. Das reine Zinkoxyd ist ein weisses, geruch- und geschmackloses, an der Luft unveränderliches Pulver, ist unlöslich in Wasser und Weingeist, löslich in Säuren und ätzenden Alkalien, wird in der Hitze gelb, beim Erkalten wieder weiss, schmilzt in starker Hitze und ist im hohen Grade feuerbeständig. Nach dem Glühen leuchtet es einige Zeit im Dunklen, wird durch Kohle reducirt und gehört in die Reihe der starken Basen; es verbindet sich mit Wasser zu Zinkoxydhydrat (ZnO · HO), mit Säuren bildet es die Zinkoxydsalze und mit starken Basen — wenn man sie so nennen will — die zinksauren Salze.

Man hat diesem Körper antispasmodische und andere Heilkräfte vindicirt, äusserlich wirkt es — also auf Geschwüre, u. dgl. gebracht — als Exsiccans.

Verunreinigt findet sich das Zinkoxyd mit metallischem Zink (Entwicklung von Stickstoffoxyd beim Uebergiessen mit Salpetersäure), wenn es auf trockenem Wege bereitet wurde, mit kohlensaurem Zinkoxyde und andern kohlensauren Salzen (Aufbrausen mit Säuren), Chlorverbindungen, schwefelsauren Salzen und Verbindungen der schweren Metalle, in welch letztern drei Fällen man eine Probe mit Salpetersäure zu behandeln und mit salpetersaurem Silberoxyd, salpetersaurem Ba-

ryt und Schwefelwasserstoff zu prüfen hat. Ein etwaiger Eisengehalt wird durch Blutlaugensalz erkannt, das in einem solchen Falle blau präcipitirt.

372. Darstellung. Durch Verbrennung des Zinkes in einem schiefstehenden Tiegel, also auf pyrochemischem Wege, pflegt man in neuerer Zeit das Zinkoxyd selten darzustellen, dagegen meist auf hydrochemischem. Zu diesem Ende — und so schreiben es auch die Pharm. austr. und Pharm. boruss. vor — wird reines schwefelsaures Zinkoxyd im Wasser gelöst und dazu so lange eine Lösung von kohlensaurem Natron gesetzt, als noch ein weisser Niederschlag entsteht, den man sammelt, auswäscht und trocknet. Dieser Niederschlag besteht aus basisch-kohlensaurem Zinkoxyd: $2(ZnO . CO_2) + 3(ZnO \cdot HO) + 4aq.$, er wird nach dem Trocknen im Tiegel so lange geglüht, bis eine herausgenommene Probe mit Säuren nicht mehr aufbraust.

Anwendung erleidet dieser Körper in der Chemie und als Malerfarbe, zu welchem Behufe er im unreinen Zustande als Zinkweiss in den Handel kommt. Der sogenannte Ofenbruch, Tutia, ist grau und sehr unreines Zinkoxyd. In der Heilkunde wird das Zinkoxyd innerlich gegen Nerven-, äusserlich gegen Hautkrankheiten und Geschwüre, sowie in der Augenpraxis bei gewissen Augenkrankheiten verordnet.

---

## Zinkoxydsalze.

Diese, sowie die ihnen entsprechenden Haloïdsalze des Zinkes sind theils löslich und krystallisirbar, sind farblos, wenn die Säure farblos war, und giftig. Ihre Lösungen werden durch ätzende Alkalien weiss ($ZnO \cdot HO$, löslich im überschüssigen Alkali), durch kohlensaure ebenso (basisch-kohlensaures Zinkoxyd, löslich in kohlensaurem Ammon), durch Schwefelammonium weiss gefällt (ZnS). Schwefelwasserstoff fällt nur neutrale Lösungen weiss (ZnS), saure nicht, auch gelbes Blutlaugensalz erzeugt einen weissen Niederschlag ($Zn_2Cfy$), der in Kalilauge löslich ist. Wird Zinkoxyd oder ein Zinkoxydsalz mit kohlensaurem Natron der äussern Löthrohrflamme ausgesetzt, so beschlägt sich die Kohle mit einem in der Hitze gelben, beim Erkalten weiss werdenden Pulver (ZnO), das mit salpetersaurer Kobaltoxydullösung befeuchtet und abermals vor dem Löthrohre erhitzt grün wird. Von den Zinkoxydsalzen sind die wichtigsten:

### Schwefelsaures Zinkoxyd: $ZnO \cdot SO_3$.

Krystallisirt: $ZnO \cdot SO_3 + 7aq.$

373. Syn. Zincum sulphuricum, Sulphas zinci, Vitriolum zinci, Vitriolum album, Zink- oder weisser Vitriol, weisser Gallitzenstein, Kupferrauch.

Geschichte. War schon im 14. Jahrhunderte bekannt. Paracelsus nennt ihn Gilla und lehrt seine Bereitung, Brandt im 18. Jahrhunderte seine Zusammensetzung.

Vorkommen. Findet sich in einigen Vitriolwässern aufgelöst.

Eigenschaften. Der reine Zinkvitriol krystallisirt in glänzenden, geraden rhombischen Prismen, die geruchlos sind, einen herb metallischen Geschmack besitzen, an der Luft in sehr geringem Maasse verwittern, in der Hitze in ihrem Krystallwasser schmelzen, bei 100°C. 6, in höherer Temperatur das 7. Aequivalent Krystallwasser verlieren und in der Glühhitze in ihre Bestandtheile zerlegt werden. Unter gewissen Verhältnissen, so z. B. der Temperatur, lässt sich das schwefelsaure Zinkoxyd mit verschiedenem Wassergehalte krystallisirt erhalten, so mit 6, mit 5, mit 2 und

mit 1 Aequivalent Wasser. 100 Theile Wasser lösen bei 10° C. 138, bei 100° C. 653,6 Theile des krystallisirten Salzes, das in geringer Menge auch im Weingeiste löslich ist.

Das schwefelsaure Zinkoxyd hat Neigung sich mit den schwefelsauren Salzen der Alkalien zu löslichen Doppelverbindungen, wie auch mit Ammoniak zu verbinden, auch sind mehrere basisch-schwefelsaure Zinkoxydsalze bekannt, so $2ZnO.SO_3$, $4ZnO \cdot SO_3$ und $8ZnO \cdot SO_3$.

In grossen Dosen gehört der Zinkvitriol zu den adstringirend-ätzenden Giften, in kleinen wirkt er als Brechmittel, in der sogenannten gebrochenen Dosis als Nauseosum und Alterans; er entfaltet ferner adstringirende, tonische und antispasmodische Wirkungen.

Verunreinigt findet man dieses Salz mit Eisenvitriol (Blutlaugensalz fällt dann blau, Rhodankalium färbt roth), mit schwefelsaurem Kupferoxyd und schwefelsaurem Cadmiumoxyd (die mit $SO_3$ angesäuerte Lösung wird durch HS schwarz gefällt), mit schwefelsaurer Magnesia und Kalk.

Darstellung. Der käufliche Zinkvitriol wird im Grossen aus der 374.
Zinkblende dargestellt, die man röstet (somit das Schwefelzink in schwefelsaures Zinkoxyd überführt), mit Wasser auslaugt, die Laugen eindampft und zum Krystallisiren bringt. Die Krystalle werden in ihrem Krystallwasser geschmolzen, die Flüssigkeit durch Abschäumen von den Unreinigkeiten getrennt und in Formen gegossen, worin sie erstarrt.

Zu medicinischen Zwecken ist es nöthig sich reinen Zinkvitriol darzustellen, was die Pharm. austr. und die Pharm. boruss. auf folgende Art vornehmen lassen. Es wird käufliches Zink — das die beiden Pharmakopoen als Zincum crudum aufführen — in Schwefelsäure gelöst und durch die Auflösung so lange Chlorgas geleitet, bis die Flüssigkeit starken Chlorgeruch zeigt, die man dann durch einige Stunden, z. B. über Nacht, stehen lässt. Das Einleiten von Chlor hat den Zweck, das vorhandene Eisenoxydul- und Manganoxydulsalz in Oxydsalze zu überführen.

Es wird nun der 20. Theil dieser Flüssigkeit mit einer Lösung von kohlensaurem Natron versetzt, der aus basisch-kohlensaurem Zinkoxyde — wenigstens zum grössten Theile — bestehende Niederschlag gesammelt und gewaschen und mit der übrigen Zinkvitriollösung so lange digerirt, bis sich sämmtliches Eisen- und Manganoxyd ausgeschieden hat. Wie leicht einzusehen, muss in die Flüssigkeit schwefelsaures Natron und Kochsalz übergehen, die indess in der Mutterlauge zurückbleiben. Es wird nun unter Zusatz von Schwefelsäure zur Krystallisation eingedampft und die erhaltenen Krystalle durch Umkrystallisiren gereiniget.

Chemisch reines schwefelsaures Zinkoxyd erhält man durch Auflösen von chemisch reinem Zink in reiner Schwefelsäure, Abdampfen, u. s. w.

Anwendung findet dieses Salz in der Chemie, Pharmacie, Medicin und Technik, in letzterer zur Färberei und Druckerei, in der Chemie zur Darstellung verschiedener Präparate. Die Medicin verwendet den Zinkvitriol innerlich als Brech-, eckelerregendes und umstimmendes Mittel, bei Vergiftungen, einigen Gehirnkrankheiten, Intermittenten, Leucorrhoeen, äusserlich als Adstringens bei vielen Haut- und Augenkrankheiten.

---

## Salpetersaures Zinkoxyd: $ZnO \cdot NO_5$.

Krystallisirt mit 6 Aequivalenten Krystallwasser in farblosen, vierseitigen Prismen, die an der Luft zerfliessen, in Wasser und Weingeist löslich sind und in der Hitze in ihre Bestandtheile zerfallen; es entweicht näm- 375.

lich Salpetersäure im zersetzten Zustande und zurück bleibt Zinkoxyd. Beim Auflösen von Zinkoxyd oder kohlensaurem Zinkoxyd oder metallischem Zink in Salpetersäure — im letztern Falle unter Stickoxydulentwicklung und Bildung von salpetersaurem Ammon — und Abdampfen der Flüssigkeit bis zur Syrupdicke erhält man dieses Salz krystallisirt.

## Kohlensaures Zinkoxyd.

Das neutrale kohlensaure Zinkoxyd: $ZnO . CO_2$ findet sich in der Natur als edler Galmey oder Zinkspath. Fällt man schwefelsaure Zinkoxydlösung durch die Lösung des kohlensauren Natrons bei gewöhnlicher Temperatur so besteht der weisse Niederschlag aus: $2(ZnO \cdot CO_2) + 3(ZnO \cdot HO) + 4$ aq., bei Anwendung verdünnter Lösungen aus: $ZnO \cdot CO_2 + 2(ZnO \cdot HO)$. Je nachdem man nun Wärme oder Kälte, Ueberschuss des einen oder des andern Salzes anwendet, sind auch die Niederschläge hinsichtlich des Verhältnisses des kohlensauren Zinkoxydes zum Zinkoxydhydrate verschieden.

In allen Fällen ist der gewaschene und getrocknete Niederschlag ein weisses, im Wasser unlösliches, in Säuren unter Aufbrausen und in kohlensaurem Ammon lösliches Pulver, das in der Glühhitze Kohlensäure und Wasser fahren und Zinkoxyd zurücklässt.

## Schwefelzink: ZnS.

Kommt in regulären Oktaëdern krystallisirt in der Natur als Zinkblende vor, stellt künstlich dargestellt ein weisses, in Säuren leicht und unter Schwefelwasserstoffentwicklung lösliches Pulver dar und kann künstlich nicht durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit Zink — wie wir oben zeigten — erhalten werden.

Es entsteht, wenn Zinkoxydsalzlösungen mit Schwefelammonium gefällt werden, oder wenn Zinkoxyd mit Schwefel, oder wenn Zinnober mit Zink erhitzt wird, im letztern Falle unter Detonation.

$$HgS + Zn = ZnS + Hg.$$

## Chlorzink: ZnCl.

376. Syn. Zincum chloratum, Zincum muriaticum, Butyrum zinci.

Eigenschaften. Im wasserfreien Zustande ist das Chlorzink eine weisse, weiche, durchscheinende Masse, die an der Luft begierig Wasser anzieht und zerfliesst, sich leicht in Wasser, Weingeist und Aether auflöst und sublimiren lässt. Aus der gesättigten alkoholischen Lösung schiessen Krystalle an, die eine Verbindung von 2 Aeq. Chlorzink und 1 Aeq. Alkohol, also ein Alkoholat sind. Etwas über 100° C. schmilzt das Zinkchlorid und verflüchtiget sich in der Rothglühhitze. Das einigen Orts officinelle Zincum chloratum ist eine wässerige Chlorzinksolution, farblos und alle Eigenschaften des festen Salzes zeigend.

ZnCl gehört zu den ätzenden Giften und muss mit Vorsicht gehandhabt werden. Es verbindet sich mit Zinkoxyd, Chlormetallen und Ammoniak zu krystallisirbaren Körpern.

Darstellung. Wasserfrei erhält man die Zinkbutter durch Destilla-

tion von Zinkfeile mit Quecksilberchlorid, es destillirt Chlorzink über und in der Retorte bleibt Quecksilberchlorür ($Hg_2Cl$) zurück. $2HgCl + Zn = Hg_2Cl + ZnCl$. Ebenso wenn man Zink oder Zinkcarbonat — wie ersteres die Pharm. austr., letzteres die Pharm. boruss. anordnet — in Salzsäure löst und die Flüssigkeit bis zur Trockenheit abdampft.

Anwendung. In der Chemie; ferner wird es in der Chirurgie als Aetzmittel gebraucht und macht, wie wir schon unter Chlorbrom zu erwähnen Gelegenheit nahmen, einen Bestandtheil der Dr. Landolfi'schen Aetzpaste aus.

---

## Cyanzink: ZnCy.

Syn. Zincum cyanatum „sine ferro," Zincum hydrocyanicum. 377.

Eigenschaften. Das Cyanzink ist ein weisses, geruch- und geschmackloses, giftiges Pulver, das in stärkern Säuren löslich ist und in der Hitze zersetzt wird. Es soll ein Narkoticum, Antispasmodicum, u. dgl. sein, indessen sind die pharmakodynamischen Beziehungen dieses Körpers nicht hinlänglich geprüft.

Man erhält es durch Fällen einer essigsauren Zinkoxydlösung mit wässeriger Blausäure, Sammeln, Waschen und Trocknen des Niederschlages, der im Dunklen aufzubewahren ist. (Pharm. austr.)

Es findet in der Heilkunde Anwendung gegen einige Nervenkrankheiten und darf vom Apotheker nur dann verabfolgt werden, wenn es am Recepte heisst: Zincum cyanatum sine ferro; ist sine ferro weggelassen, dann ist das folgende Präparat zu dispensiren.

---

## Ferrocyanzink: $Zn_2Cfy$. (Pharm. austr.)

Syn. Zincum ferrocyanatum, Zincum ferroso-hydrocyanicum, Z. borussicum, eisenblausaures Zinkoxyd, Cyaneisenzink.

Weisses, geruch- und geschmackloses, im Wasser unlösliches, in Säuren lösliches Pulver, welches nicht giftig wirkt, in der Hitze zersetzt, und erhalten wird, wenn man Zinkvitriollösung mit der Lösung des gelben Blutlaugensalzes versetzt ($2(ZnO \cdot SO_3) + Ka_2Cfy = 2(KaO \cdot SO_3) + Zn_2Cfy$), den herausfallenden weissen Niederschlag sammelt, wäscht und trocknet.

Es wird in gewissen Nervenkrankheiten angewendet, scheint aber nicht viel zu nützen!

NB. Bei Vergiftungen mit Zinkverbindungen sind neben vorausgeschickten Brechmitteln alle gerbstoffhaltigen Körper, so wie Eiweisslösungen zu empfehlen.

---

## 27. Cadmium.

Cd = 55,7.

Geschichte. 1817 von Herrmann und Stromeyer in Zinkerzen entdeckt. 378.

Vorkommen. Ist ein steter Begleiter des Zinkes und findet sich zumeist in den schlesischen Zinkerzen. Der Greenokit ist Schwefelcadmium.

Eigenschaften. Im reinen Zustande ist das Cadmium ein stark glänzendes, zinnweisses Metall von 8,6 specifischem Gewichte, verliert an

der Luft allmälig den Glanz, hat faserigen Bruch, färbt beim Reiben ab und knirscht beim Biegen wie Zinn; es ist sehr dehn- und streckbar, schmilzt noch unterhalb der Rothglühhitze, destillirt bei 360° C. über und verbrennt an der Luft erhitzt zu braunem Cadmiumoxyd. Es ist in Schwefelsäure und Salzsäure unter Wasserstoffentwicklung, am leichtesten aber in Salpetersäure löslich. Seine Verbindungen sind den entsprechenden Zinkverbindungen isomorph.

Darstellung. Das Cadmium wird bei der Darstellung des Zinkes gewonnen. Der zuerst überdestillirende Theil des Zinkes ist cadmiumhaltig, er wird in Schwefelsäure gelöst und in die saure Flüssigkeit Schwefelwasserstoff geleitet, wodurch Cadmium als gelbes Schwefelcadmium, nicht aber Zink gefällt wird. Man behandelt das Schwefelcadmium nun mit Salzsäure ($CdS + HCl = CdCl + HS$), zersetzt das entstandene Chlorcadmium durch kohlensaures Alkali ($CdCl + AmO \cdot CO_2 = CdO \cdot CO_2 + AmCl$) und destillirt das getrocknete kohlensaure Cadmiumoxyd mit Kohle.

---

379. Die Sauerstoffverbindungen des Cadmiums sind:

Cadmiumsuboxyd . . $Cd_2O$
Cadmiumoxyd . . . $CdO$.

Cadmiumsuboxyd ist ein grünes, im Wasser unlösliches Pulver, welches durch Säuren in Oxyd und Metall zerfällt, an der Luft erhitzt zu Cadmiumoxyd verglimmt, und erhalten wird, wenn man oxalsaures Cadmiumoxyd in einer Retorte bei einer dem Schmelzpunkte des Bleies nahen Temperatur längere Zeit erhitzt.

## Cadmiumoxyd.

Ist entweder ein braunes amorphes oder krystallinisches (aus mikroskopischen Oktaëdern bestehendes) Pulver, feuerbeständig, löslich in Säuren und Ammoniak, wird durch Erhitzen mit Kohle reducirt, ist eine starke Base und verbindet sich mit Wasser zu dem weissen Cadmiumoxydhydrate: $CdO \cdot HO$.

Das amorphe wird durch Verbrennen des Cadmiums an der Luft oder durch Erhitzen des kohlensauren, das krystallinische durch Erhitzen des salpetersauren Cadmiumoxydes bei hoher Temperatur, und das Hydrat durch Fällen einer Cadmiumoxydsalzlösung mit ätzenden Alkalien erhalten.

---

## Cadmiumoxydsalze.

Diese sind den Zinkoxydsalzen isomorph, sind theils löslich, theils unlöslich im Wasser, farblos, wenn die Säure farblos war, werden in der Hitze zersetzt. Ihre Lösungen werden durch fixe Alkalien weiss (Oxydhydrat, unlöslich im Ueberschusse des Alkalis), durch Ammoniak ebenso (der Niederschlag ist löslich im überschüssigen Ammoniak), auch so durch kohlensaure Alkalien (kohlensaures Cadmiumoxyd, unlöslich in kohlensaurem Ammon) gefällt. Blutlaugensalz fällt weiss (Cadmium-Eisencyanür, unlöslich in Kalilauge), Schwefelwasserstoff sowohl neutrale als saure Lösungen gelb (Schwefelcadmium, unlöslich in Schwefelammonium, Aetzammoniak und Kali). Metallisches Zink schlägt aus den Lösungen der Cadmiumverbindungen metallisches Cadmium nieder.

Die wichtigsten Cadmiumverbindungen sind:

380. Schwefelsaures Cadmiumoxyd: $CdO \cdot SO_3$. Krystallisirt mit

4 Aequivalenten Krystallwasser in grossen, farblosen, luftbeständigen Krystallen, die leicht im Wasser löslich sind, keinen Geruch, aber einen metallischen Geschmack haben, in der Hitze ohne zu schmelzen das Krystallwasser, in schwacher Glühhitze Schwefelsäure verlieren und ein basisches Salz ($2CdO \cdot SO_3$) zurücklassen. In pharmakodynamischer Beziehung gilt von diesem Salze ganz das vom Zinkvitriole Gesagte, es wird auch in denselben Fällen medicinisch angewendet, ist indess ein sehr entbehrliches Heilmittel.

Dieses Salz verbindet sich mit Ammoniak, so wie mit den schwefelsauren Alkalien und bildet mit letztern nach der allgemeinen Formel: $RO \cdot SO_3 + CdO \cdot SO_3 + 6aq.$ zusammengesetzte krystallisirbare Doppelsalze.

Man erhält das schwefelsaure Cadmiumoxyd durch Auflösen von kohlensaurem Cadmiumoxyd oder von Cadmium in verdünnter Schwefelsäure, Abdampfen, u. s. w.

Salpetersaures Cadmiumoxyd: $CdO \cdot NO_5$, krystallisirt mit 4 Aequivalenten Wasser in farblosen, an der Luft zerfliesslichen, in Wasser und Weingeist löslichen Säulen, die in der Hitze erst des Wassers, dann der Salpetersäure verlustig gehen und Cadmiumoxyd zurücklassen. Werden durch Auflösen von Cadmium in Salpetersäure, Abdampfen der Lösung, u. s. w. erhalten.

Kohlensaures Cadmiumoxyd: $CdO \cdot CO_2$ ist der weisse Niederschlag, den kohlensaure Alkalien aus löslichen Cadmiumverbindungen fällen; ist trocken ein weisses, im Wasser unlösliches, in Säuren lösliches Pulver, das in der Glühhitze Kohlensäure verliert, somit Cadmiumoxyd zurücklässt.

---

Schwefelcadmium: CdS. Kommt in Schottland als Greenockit in glänzenden, sechsseitigen, gelben Prismen vor. 381.

Künstlich dargestellt ist es ein tief gelbes Pulver, unlöslich in Wasser, Schwefelammonium, Kali und Ammoniak, löslich in concentrirten Säuren, ist feuerbeständig, schmilzt in der Weissglühhitze und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Wird durch Fällen irgend einer Cadmiumsalzlösung mit Schwefelwasserstoff erhalten und in der Technik als Malerfärbe (Jaune brillant) benutzt.

Chlorcadmium: CdCl. Krystallisirt in farblosen Prismen, die an trockener Luft verwittern, in der Hitze schmelzen, beim Erkalten krystallinisch erstarren und in höherer Temperatur sublimiren. Es verbindet sich mit Ammoniak, so wie mit Chloralkalimetallen zu krystallisirbaren Verbindungen und wird erhalten, wenn man Cadmium oder kohlensaures Cadmiumoxyd in Salzsäure auflöst, die Flüssigkeit abdampft und krystallisiren lässt.

Kalium-Cadmiumcyanür: $KaCy + CdCy$ krystallisirt in luftbeständigen, farblosen, glänzenden Oktaëdern, die im Wasser leicht löslich sind, durch Säuren, durch Schwefelwasserstoff, sowie durch Glühhitze zersetzt und erhalten werden, wenn man entweder eine Lösung von Cyancadmium in Cyankalium oder eine mit Cyankalium vermischte Lösung des essigsauren Cadmiumoxydes verdampfen lässt.

---

## 28. Kupfer.

$Cu = 31,7.$

382. Syn. Cuprum, Cyprium, Venus, Aes metallorum.

Geschichte. Dieses Metall war schon im grauen Alterthume, weit früher als das Eisen bekannt. Es erhielt seinen Namen von der Insel Cypern (Κύπρος), von wo es vorzüglich geholt wurde.

Vorkommen. Das Kupfer findet sich gediegen — oft in Krystallen des regulären Systems — in Schweden, Sibirien, China, Nordamerika, u. dgl., häufiger aber vererzt. Aufgelöst als schwefelsaures Kupferoxyd kommt es in den Cementwässern, in anderweiter Verbindung im Meerwasser und vielen Pflanzen, in Verbindung mit Proteïnkörpern im Blute einiger Mollusken vor.

Die wichtigsten Kupfererze sind: das Rothkupfererz: $Cu_2O$, die Kupferschwärze: $CuO$, der Kupferkies: $Fe_2S_3 . Cu_2S$, der Kupferindig: $CuS$, das Buntkupfererz: $Fe_2S_3 \cdot 3Cu_2S$, der Malachit: $2CuO \cdot CO_2 + aq.$ und der Kupferlasur: $2(CuO \cdot CO_2) + CuO \cdot HO$.

Eigenschaften. Das reine Kupfer hat eine gelbrothe Farbe, ziemlichen Glanz, zeigt Neigung zum Krystallisiren und kann in der That durch Schmelzen in Würfeln, auf galvanischem Wege abgeschiedenen in Oktaëdern erhalten werden; in sehr dünnen Blättchen lässt es das Licht mit grüner Farbe durchtreten, ist wie die meisten Metalle ein guter Leiter der Wärme und Elektrizität, zeichnet sich durch seine Elasticität, seine besondere Zähigkeit, Dehn- und Streckbarkeit aus, ist in der Glähhitze schweissbar und im Mittel von 8,8 specifischem Gewichte. Das feinzertheilte Kupfer ist pyrophorisch.

Das Kupfer ist an trockener Luft beständig, bedeckt sich an feuchter mit einer grünen, aus basisch-kohlensaurem Kupferoxyd bestehenden Schichte (Grünspan), die bei Behandlung mit Säuren verschwindet. An der Luft erhitzt bedeckt es sich mit einer schwarzen Schichte (Kupferoxyd), die beim Hämmern abspringt (Kupferhammerschlag); es schmilzt bei 1170° C., gibt hierbei merkliche Dämpfe ab, die an der Luft mit grüner Farbe verbrennen, absorbirt beim Schmelzen Sauerstoff und wird blasig, gibt beim Erkalten den grössten Theil des aufgenommenen Sauerstoffes ab, was unter der Erscheinung des Spratzens vor sich geht, wobei von den entweichenden Gasblasen Kupfertheilchen unter eigenthümlichem Geräusche fortgerissen werden (Spritzkupfer). Erst in der Weissglühhitze ist das Kupfer im Stande, Wasser zu zersetzen, dagegen zersetzt es Säuren schon bei gewöhnlicher Temperatur. Es ist in Salpetersäure unter Stickoxydentwicklung, in Schwefelsäure, im feinzertheilten Zustande auch in Salzsäure löslich, löst sie ferner im Königswasser; bei Zutritt der Luft ist es auch in organischen Säuren und allen sauern Flüssigkeiten, in Aetzammoniak, Ammonsalz- und Kochsalzlösungen löslich. Es wird durch Schwefelwasserstoff geschwärzt, indem sich Schwefelkupfer bildet, verbindet sich mit Chlor, Schwefel, Phosphor und andern Körpern im erhitzten Zustande unter Feuererscheinung und bildet mit andern Metallen interessante Legirungen. — Alle Kupferverbindungen sind giftig.

383. Darstellung. Das im Handel vorkommende Kupfer wird hüttenmännisch aus seinen Erzen abgeschieden, wovon unten die Rede sein wird. Chemisch rein, aber höchst fein zertheilt, erhält man das Kupfer durch Reduction des reinen glühenden Kupferoxydes mit Wasserstoffgas, im krystallinischen Zustande durch Zersetzung einer Kupfersalzlösung mit Eisen oder Zink, im zusammenhängenden durch galvanische Zersetzung einer Kupfersalzlösung, wo es sich am negativen Pole abscheidet.

Die Anwendung ist eine sehr mannigfaltige und soll unter Metallurgie des Kupfers näher ins Auge gefasst werden.

---

Die Sauerstoffverbindungen des Kupfers sind:

| | |
|---|---|
| Kupferoxydul . . . . | $Cu_2O$ |
| Kupferoxyd . . . . | CuO |
| Kupferhyperoxyd . . | $CuO_2$ |
| Kupfersäure . . . . | ? |

## Kupferoxydul.

Syn. Cuprum oxydulatum, rothes Kupferoxyd.

Vorkommen. Findet sich in rothen Oktaëdern in der Natur als Rothkupfererz, haarförmig als Kupferblüthe.

Eigenschaften. Das künstlich dargestellte Kupferoxydul ist ein krystallinisches, im Wasser unlösliches, luftbeständiges Pulver, welches in der Glühhitze schmilzt, von Ammoniakflüssigkeit farblos gelöst wird; die Lösung wird an der Luft blau, weil das Kupferoxydul in Oxyd übergeht, das mit Ammoniak eine blaue Verbindung bildet. Verdünnte Säuren zersetzen es in Kupferoxyd und metallisches Kupfer, concentrirte geben damit Kupferoxydulsalze. Das Kupferoxydulhydrat ist ein gelbes krystallinisches Pulver, welches an der Luft leicht Sauerstoff aufnimmt und in Kupferoxyd übergeht. Das Kupferoxydul färbt Glasflüsse roth.

Darstellung. Am einfachsten erhält man das Kupferoxydul, wenn man eine mit Krümelzucker und Kalilauge versetzte Kupfervitriollösung längere Zeit stehen lässt oder kocht. (Man hat so viel Kalilauge zuzusetzen, bis der anfänglich entstandene Niederschlag wieder aufgelöst ist.) Als Hydrat erhält man das Kupferoxydul durch Fällen einer Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure mit Kalilauge.

Anwendung findet dieser Körper in der Glas- und Porzellanmalerei.

---

## Kupferoxyd.

Syn. Kupferasche, Kupferhammerschlag, schwarzes Kupferoxyd. 384.

Vorkommen. Als Kupferschwärze in Nord-Amerika.

Eigenschaften. Schwarzes, geruch- und geschmackloses, luftbeständiges Pulver, welches in hoher Temperatur schmilzt und zu einer krystallinisch brüchigen Masse erstarrt. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Säuren, in der Hitze auch in fetten Oelen, gibt mit organischen, oder überhaupt leicht oxydirbaren Körpern geglüht seinen Sauerstoff ab, wird auch durch Wasserstoffgas sehr leicht reducirt. Kupferoxydhydrat: CuO·2HO ist der blaue Niederschlag, den Alkalien in Kupferoxydsalzlösungen hervorbringen; er geht leicht, besonders in der Hitze, des Wassers verlustig.

Darstellung. Wasserfrei erhält man das Kupferoxyd durch Glühen des salpetersauren oder des kohlensauren Salzes, als Hydrat, wie oben angegeben.

Anwendung erleidet das Kupferoxyd in der Chemie zur Elementaranalyse, zur Darstellung des Sauerstoffs, u. dgl., ferner in der Porzellan- und Glasmalerei; das Hydrat als blaue Malerfarbe (Kalkblau).

---

## Kupferhyperoxyd.

Wenn man feuchtes Kupferoxydhydrat bei 0° C. mit Wasserstoffhyperoxyd behandelt, so erhält man ein gelbbraunes Pulver, welches in Berührung mit Säuren in Kupferoxyd und Wasserstoffhyperoxyd zerfällt.

## Kupfersäure.

Leitet man in Kalilauge, worin Kupferoxydhydrat suspendirt ist, Chlorgas, so entsteht eine rothe Lösung, die kupfersaures Kali enthält. Die Kupfersäure konnte, da ihre Verbindungen sehr leicht desoxydirt werden, noch nicht isolirt werden.

---

## Kupferoxydulsalze.

385. Diese, so wie die ihnen entsprechenden Haloïdsalze des Kupfers, sind entweder farblos oder roth, theils löslich, theils unlöslich, werden durch oxydirende Mittel leicht in Oxydsalze übergeführt, durch fixe Alkalien gelb (Oxydulhydrat), durch kohlensaure ebenso (kohlensaures Kupferoxydul), durch Ammoniak nicht gefällt. (Eine mit Ammoniak versetzte Lösung wird an der Luft blau.) Jodkalium erzeugt einen weissen ($Cu_2J$), gelbes Blutlaugensalz einen eben solchen, rothes einen braunrothen Niederschlag. (Der durch gelbes Blutlaugensalz erzeugte wird an der Luft bald braun.) Schwefelwasserstoff fällt schwarz ($Cu_2S$). Vor dem Löthrohre verhalten sich die Kupferoxydulsalze fast eben so wie die Kupferoxydsalze; sie haben speciell kein praktisches Interesse.

---

## Kupferoxydsalze.

Sind wasserfrei weiss, wasserhaltig blau oder grün, reagiren in Lösung sauer und werden durch Hitze zersetzt. Ihre Lösungen sind blau oder grün, werden durch reducirende Mittel häufig unter Abscheidung von Kupferoxydul zerlegt und zeigen gegen Reagentien folgendes Verhalten: Kalilauge erzeugt einen blauen Niederschlag (Kupferoxydhydrat, wird beim Erhitzen schwarz wegen Verlust des Hydratwassers), Ammon einen eben solchen, der sich im Ueberschusse des Fällungsmittels mit lasurblauer Farbe auflöst, ebenso fällen auch kohlensaure Alkalien (der Niederschlag ist löslich in kohlensaurem Ammon). Jodkalium fällt weiss ($Cu_2J$) unter Ausscheidung von Jod; setzt man aber Eisenvitriollösung oder einen andern desoxydirenden Körper zu, so fällt bloss Kupferjodür nieder. Schwefelammonium fällt schwarz (CuS), ebenso auch Schwefelwasserstoff. Gelbes Blutlaugensalz erzeugt einen braunrothen Niederschlag, der auch (oder wenigstens eine rothe Färbung) dann entsteht, wenn nur Spuren von Kupfer vorhanden sind; er ist unverändert löslich in Ammoniakflüssigkeit. Eisen, Blei, Phosphor und Zink scheiden metallisches Kupfer ab, das ganz die Form des Metallstückes annimmt. Die Borax- und Phosphorsalzperle werden durch Kupferverbindungen in der äussern Löthrohrflamme grün, (welche Farbe sich beim Erkalten in Blau umändert) die Boraxperle in der innern nicht, die Phosphorsalzperle indess dunkelgrün gefärbt; beim Erkalten nehmen beide eine braunrothe Farbe an. Erhitzt man eine mit Soda gemengte Kupferverbindung in der innern Löthrohr-

flamme, so wird metallisches Kupfer ausgeschieden, das beim Zerreiben der Masse und Schlämmen in Form rother Metallflitterchen zurückbleibt.

Nun die wichtigsten Kupferoxydsalze.

---

## Schwefelsaures Kupferoxyd.

$CuO \cdot SO_3$; krystallisirt: $CuO \cdot SO_3 + 5aq$.

Syn. Cuprum sulphuricum, Sulphas cupri (crystallisatus), Vitriolum 386.
cupri vel coeruleum, Kupfervitriol, blauer Vitriol, blauer Gallitzenstein, cyprischer Vitriol.

Geschichte. Der Kupfervitriol ist seit den ältesten Zeiten bekannt, schon Hippokrates wendet ihn als χαλκῖτες κυανεη zur Heilung von Geschwüren an.

Vorkommen. Meist aufgelöst in Grubenwässern (Cämentwässern), wohl auch krystallisirt. Entsteht immer durch Verwitterung des Schwefelkupfers.

Eigenschaften. Der reine Kupfervitriol krystallirt in grossen, glänzenden, halbdurchsichtigen, blauen, rhombischen Säulen, die geruchlos, von metallischem Geschmacke und saurer Reaction sind, an trockner Luft oberflächlich verwittern, in der Hitze das Krystallwasser fahren lassen, nämlich 4 Aequivalente bei 100° C., das fünfte bei 200° C. verlieren; es bleibt wasserfreies Salz als weisses Pulver zurück, das in der Glühhitze in zurück bleibendes Kupferoxyd, entweichenden Sauerstoff und schweflige Säure zersetzt wird. 100 Theile Wasser lösen bei 10° C. 36,9, bei 100° C. 203,3 Theile des krystallisirten Salzes.

Das schwefelsaure Kupferoxyd kann mit dem schwefelsauren Salze des Eisenoxyduls, der Magnesia, des Zinkoxydes und des Nickeloxyduls in jedem Verhältnisse zusammenkrystallisiren. Der im Handel vorkommende Salzburger Vitriol ist ein Gemenge von Kupfer-und Eisenvitriol; wird er erhitzt, so wird der letztere zersetzt unter Zurücklassung von Eisenoxyd, ersterer kann dann mit Wasser aus dem Rückstande ausgezogen werden. In wässeriger Lösung mit concentrirter Salzsäure versetzt, entsteht bedeutende Temperaturerniedrigung, kühlt man die Flüssigkeit ab, so krystallisirt Kupferchlorid und in der Mutterlauge bleibt die gesammte Schwefelsäure.

$CuO \cdot SO_3 + HCl = CuCl + HO \cdot SO_3$.

Es existiren einige basische schwefelsaure Kupferoxydsalze und auch Doppelsalze von Kupfervitriol und schwefelsauren Alkalien.

In grossen Dosen wirkt der Kupfervitriol als Gift, er setzt nämlich Entzündung sammt deren Folgen in allen organischen Theilen mit denen er in Berührung kommt; in kleinen Dosen lange Zeit fortgebraucht wirkt er nachtheilig auf das Blutleben und die gesammte Ernährung ein und ruft die Erscheinungen chronischer Metallintoxikation hervor. Sonst gehört er in kleinen Dosen zu den Antispasmodicis, Tonicis und die Secretionen beschränkenden Mitteln; er findet sich nach längerem Gebrauche in der Leber. Im wasserfreien Zustande ist das schwefelsaure Kupferoxyd ein Aetzmittel.

Verunreiniget findet sich der Kupfervitriol meistens mit Eisen- oder Zinkvitriol. Enthält er den erstern, so bleibt beim Auflösen in Aetzammoniak ein Rückstand, der an der Luft in Eisenoxyd übergeht. Die Prüfung auf Zinkvitriol geschieht, indem man aus der Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff das Kupfer entfernt und in dem Filtrate mit kohlensaurem Natron auf Zink reagirt; fällt ein weisser Niederschlag zu Boden, so ist Zink zugegen.

387. Darstellung. Im Grossen wird der Kupfervitriol entweder durch Abdampfen der Cämentwässer, oder durch Rösten und Auslaugen des Kupferkieses, endlich als Nebenproduct bei einigen technischen Manipulationen erhalten, z. B. bei der Scheidung des Goldes in die Quart.

Künstlich wird er — wie diess auch die Pharm. boruss. angibt — durch Auflösen von Kupferdrehspähnen in verdünnter Schwefelsäure mit Hülfe der Wärme, Filtriren, Abdampfen, u. s. w. dargestellt und durch Umkrystallisiren gereinigt.

Anwendung. In der Chemie, Pharmacie und Technik. In der Heilkunde innerlich als Emeticum, Alterans, Nauseosum und Nervinum, äusserlich als Causticum, in verdünnter Lösung als Tonicum.

---

Nachweisung der Kupfergifte überhaupt. Ist in einem Körper, z. B. einer thierischen Flüssigkeit oder in einem Organe, die Nachweisung des Kupfers durch die gewöhnlichen Reagentien nicht möglich, so ist es am besten das Gewebe mit Salpetersäure zu zerstören und in die abgedampfte, filtrirte Flüssigkeit ein blankes Eisenblech zu tauchen; bei Gegenwart von Kupfer wird sich solches darauf niederschlagen. Die geringsten Mengen Kupfer lassen sich auch in einer so erhaltenen Flüssigkeit durch Blutlaugensalz nachweisen. Auch kann man die zu untersuchende organische Substanz, z. B. mit Kupfervitriol verfälschtes Brod, verkohlen, die Kohle zerreiben und schlämmen, durch welche Operation das metallische Kupfer in rothen Flitterchen nachgewiesen werden kann.

Die besten Gegenmittel bei Vergiftungen mit Kupferpräparaten sind angefeuchtete innige Gemenge von Eisenfeile mit Schwefelblumen, oder in Ermanglung dieser Magnesiamilch, Zuckerwasser, Milch und Eiweisslösungen.

---

## Schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak.

388. Syn. Cuprum sulphuricum ammoniatum, Sulphas cupri ammoniacalis, Cuprum ammoniacale, Kupfervitriolsalmiak. (Pharm. austr.)

Dieser Körper wird angesehen: a) als die Verbindung des schwefelsauren Kupferoxydes mit Wasser und Ammoniak: $CuO \cdot SO_3 + 2H_3N + HO$, oder richtiger b) als die Verbindung des schwefelsauren Ammons mit Cuprammoniumoxyd: $H_4NO \cdot SO_3 + (H_3CuN)\,O$. Das Cuprammoniumoxyd lässt sich betrachten als Ammoniumoxyd, worin 1 Aequivalent Wasserstoff durch Kupfer ersetzt ist, oder als die Verbindung von Kupferoxyd mit Ammoniak: $H_3N \cdot CuO$.

Wir wollen unsern fraglichen Körper als ein Doppelsalz bestehend aus schwefelsaurem Ammon und Cuprammoniumoxyd betrachten.

Eigenschaften. Tiefblaue, glänzende, 4seitige Säulen, die ammoniakalisch riechen, beissend metallisch schmecken, an der Luft Ammoniak verlieren und zu einem grünen Pulver zerfallen, in 2 Theilen kaltem Wasser ohne Veränderung, in einer grössern Quantität unter Abscheidung eines basischen Salzes löslich sind, von heissem Wasser zersetzt werden, auf 150° C. erhitzt Ammoniak und Wasser verlieren und ein apfelgrünes Pulver von der Zusammensetzung: $(H_3CuN)\,O \cdot SO_3$, also schwefelsaures Cuprammoniumoxyd, zurücklassen. In höherer Temperatur wird auch diese Verbindung zersetzt, es entweicht Ammoniak und schwefelsaures Kupferoxyd bleibt zurück.

Das schwefelsaure Kupferoxyd-Ammoniak wirkt brecherregend, über-

haupt qualitativ fast eben so wie das schwefelsaure Kupferoxyd, nur etwas intensiver.

Darstellung. Man erhält dieses Präparat, wenn man entweder zu einer Kupfervitriollösung so lange Ammoniakflüssigkeit setzt bis sich der entstandene Niederschlag wieder aufgelöst hat, oder wenn man Kupfervitriol gleich in Ammoniak löst, welch letzteres Verfahren immer das kürzeste und beste bleibt. In beiden Fällen wird die lazurblaue Flüssigkeit in ein hohes Cylinderglas gethan und darüber vorsichtig starker Weingeist gegossen, so dass letzterer über der erstern eine Schichte bildet. In dem Maasse als der Weingeist der Flüssigkeit Wasser entzieht scheiden sich Krystalle unseres Salzes ab, die man vor Luft geschützt abtropfen lässt, schnell trocknet und in wohl verschlossenen Gefässen aufbewahrt.

Anwendung. Innerlich in einigen Nervenkrankheiten, Intermittenten, in der Syphilis, bei Leucorrhoeen, äusserlich als Collyrium in gewissen Augenkrankheiten.

---

## Salpetersaures Kupferoxyd: $CuO \cdot NO_5$.

Krystallisirt bei höherer Temperatur mit drei, bei niederer mit sechs 389.
Aequivalenten Krystallwasser in hellblauen, im erstern Falle prismatischen, im letztern tafelförmigen Krystallen, die an der Luft zerfliessen, in Wasser und Weingeist leicht löslich sind, in der Hitze zersetzt werden und nach dem Glühen Kupferoxyd zurücklassen. Mit Blattzinn zusammengebracht wirken sie auf selbes so heftig ein, dass dieses ins Glühen kommt.

Ertheilt wie alle Kupfersalze der Spiritusflamme eine grüne Färbung, ist wie alle andern giftig, und wird erhalten, wenn man Kupfer in Salpetersäure auflöst ($3\,Cu + 4NO_5 = 3\,(CuO \cdot NO_5) + NO_2$) die Flüssigkeit abdampft und entweder in der Kälte oder in höherer Temperatur krystallisiren lässt.

---

## Arsenigsaures Kupferoxyd: $CuO \cdot AsO_3$.

Von diesem wird unter essigsaurem Kupferoxyd in der organischen Chemie die Rede sein, da es mit genanntem Salze das Schweinfurter Grün bildet.

---

## Kohlensaures Kupferoxyd.

Kommt natürlich im Kupferlasur: $2(CuO \cdot CO_2) + CuO \cdot HO$ und 390.
im Malachit: $2CuO \cdot CO_2 + aq.$ vor. Fein gepulvert wird der Kupferlasur als Bergblau in den Handel gebracht und als Malerfarbe benutzt. Vermischt man erwärmte Lösungen von Kupfervitriol und kohlensaurem Alkali, so entsteht ein grüner Niederschlag, der nach der Formel: $CuO \cdot CO_2 + CuO \cdot HO$ zusammengesetzt ist, im Wasser sich nicht löst, wohl etwas in kohlensäurehaltigem, dagegen in Säuren unter Aufbrausen löslich ist und geglüht Kohlensäure und Wasser verliert. Er kommt als Mineralgrün im Handel vor.

Vermischt man kalte Lösungen von Kupfervitriol und kohlensaurem Alkali, so entsteht ein Alkali enthaltender blauer Niederschlag, der erst durch längere Digestion mit der Flüssigkeit oder Kochen mit derselben, oder durch längeres Auswaschen das Alkali verliert und grün wird.

Das kohlensaure Kupferoxyd verbindet sich mit kohlensauren Alkalien zu krystallisirbaren Doppelsalzen, die meist durch Wasser zersetzt werden.

---

Das Wasserstoffkupfer: $Cu_2H$, welches ein rothbraunes, das Stickstoffkupfer: $Cu_6N$, welches ein grünschwarzes und das Phosphorkupfer $Cu_2P$, das $Cu_4P$ und das $Cu_6P$, welch letztere drei schwarze Pulver darstellen, haben kein praktisches Interesse.

---

391. Von Schwefelverbindungen des Kupfers sind bekannt:

Halb-Schwefelkupfer . . . $Cu_2S$
Einfach-Schwefelkupfer . . $CuS$.

Halb-Schwefelkupfer (Kupfersubsulphuret). Kommt in der Natur als Kupferglanz: $Cu_2S$, im Buntkupfererze: $Fe_2S_3 \cdot 3Cu_2S$ und im Kupferkiese: $Fe_2S_3 \cdot Cu_2S$ vor. Ist, wie es aus den Lösungen der Kupferoxydulsalze durch Schwefelwasserstoff oder durch Zusammenschmelzen der entsprechenden Verhältnisse von Kupfer und Schwefel erhalten wird, ein schwarzes Pulver, welches in der Hitze schmilzt beim Rösten an der Luft sich in schwefelsaures Kupferoxyd und Kupferoxyd verwandelt und an Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur 1 Aequivalent Kupfer abgibt. Ist eine Sulphobase.

Einfach-Schwefelkupfer (Kupfersulphuret) findet sich natürlich als Kupferindig: $CuS$. Künstlich erhält man es entweder durch Zusammenschmelzen von Kupfer mit einem Ueberschusse von Schwefel oder durch Fällen der Kupferoxydsalzlösungen mit Schwefelwasserstoff, in beiden Fällen als tief dunkelblaues, unter dem Polirstahle Glanz annehmendes Pulver. In kleinen Krystallen von derselben Farbe wird dieser Körper durch Zusammenschmelzen von Kupfer und Schwefelleber erhalten. Das $CuS$ ist eine Sulphobase, wird beim Erhitzen in Schwefel und $Cu_2S$ zerlegt und verbindet sich in mehreren Verhältnissen mit Kupferoxyd zu Oxysulphureten.

---

## Kupferchlorür: $Cu_2Cl$.

392. Krystallisirt im wasserfreien Zustande in weissen, im Wasser sehr schwer, dagegen leicht in Salzsäure löslichen Tetraëdern, die an der Luft, besonders im feuchten Zustande, grün werden, indem sich Oxychlorid bildet; in seiner Lösung in Salzsäure wirkt dieser Körper kräftig reducirend. Man erhält ihn entweder durch Erhitzen von feinzertheiltem Kupfer mit concentrirter Salzsäure oder durch Destillation von 2 Theilen Quecksilberchlorid mit 1 Theile Kupferfeile; in der Retorte bleibt das Chlorür zurück. Das Kupferchlorür verbindet sich mit Ammoniak und mit Chloralkalimetallen zu krystallisirbaren Verbindungen.

---

## Kupferchlorid: $CuCl$.

Ist im wasserfreien Zustande eine braune amorphe Masse, die an der Luft Feuchtigkeit anzieht und zerfliesst, im Wasser mit grüner Farbe löslich ist, aus welcher Lösung beim Abdampfen grüne vierseitige Säulen von der Zusammensetzung $CuCl + 2aq.$ krystallisiren, die in der Hitze das Krystallwasser verlieren. Das Kupferchlorid ist nicht nur in Wasser, sondern auch in Weingeist und Aether löslich, zerfällt in höherer Temperatur in Chlorür und Chlor und wird entweder durch Auflösen von Kupfer in Königswasser oder von kohlensaurem Kupferoxyd in Salzsäure, Abdampfen, u. s. w. erhalten. Es verbindet sich mit Chloralkalimetallen, mit Ammoniak und in mehreren Verhältnissen mit Kupferoxyd zu Oxychloriden, von denen das wichtigste das nach der Formel

$CuCl + 3CuO + 4aq$. zusammengesetzte ist, welches als Salzkupfererz in der Natur und künstlich dargestellt unter dem Namen Braunschweiger Grün im Handel als Malerfarbe vorkommt. Es wird dargestellt, wenn man eine Kupferchloridlösung durch eine entsprechende Menge Aetzkali fällt.

Kupferchlorid-Chlorammonium: $AmCl + CuCl + 2aq$.

Wird in blauen Quadratoktaëdern erhalten, wenn man die Auflösungen von Kupferchlorid und Salmiak mischt und die Flüssigkeit verdunsten lässt. Dieser Körper lässt sich nicht unverändert sublimiren; er bildet die Grundlage von vier in der Pharm. austr. enthaltenen Präparaten, die wir sogleich besprechen wollen.

Cupr. chlorat. ammoniacale solut. concent.

Syn. Liquor antimiasmaticus Köchlini simplex. 393.

Wird erhalten, wenn man aus Kupfervitriol und kohlensaurem Kali bereitetes, gut gewaschenes kohlensaures Kupferoxyd (gr. xxxv) in der hinreichenden Menge verdünnter Salzsäure löst, der Lösung gereinigten Salmiak (℥j) zufügt und dazu destillirtes Wasser setzt (so lange bis das Gesammtgewicht ℥v beträgt).

Eine smaragdgrüne Lösung, die in einer Drachme einen halben Gran metallisches Kupfer und zwölf Gran Salmiak enthalte.

Cupr. ammon. chlorat. solut. dilutum.

Syn. Aqua antimiasmatica Köchlini simplex.

Eine Drachme der vorigen Flüssigkeit wird mit zehn Unzen destillirtem Wasser verdünnt.

Cupr. ammon. chlorat. cum Hydrargyro solut. concent.

Syn. Liquor antimiasmaticus compositus.

Wird erhalten, wenn man ℥j vom Liq. antimiasm. Köchlini mit dreissig Gran Aetzsublimat versetzt.

Cupr. chlorat. ammon. cum Hydrargyro solut. dilut.

Syn. Aqua antimiasmatica composita.

ʒj des vorigen Präparates wird mit ℥x destillirtem Wasser verdünnt.

---

Kupferjodür: $Cu_2J$.

Ist die einzige bekannte Verbindung des Kupfers mit Jod. Vermengt man Kupferoxydsalzlösungen mit Jodkalium, so fällt Kupferjodür nieder, es scheidet sich Jod aus und es entsteht das Kalisalz der respectiven Säure, denn:

$$2(CuO \cdot SO_3) + 2KaJ = 2(KaO \cdot SO_3) + Cu_2J + J.$$

Setzt man aber zur Kupferlösung gleichzeitig mit Jodkalium eine desoxydirende Substanz, z. B. schweflige Säure oder Eisenvitriol, so fällt nur Kupferjodür nieder und es scheidet sich kein Jod aus, denn:

$$2(CuO \cdot SO_3) + 2(FeO \cdot SO_3) + KaJ = KaO \cdot SO_3 + Fe_2O_3 \cdot 3SO_3 + Cu_2J.$$

Ist ein weisses, im Wasser unlösliches Pulver, das mit oxydirenden Körpern erhitzt Jod entwickelt, z. B.

$$Cu_2J + 2MnO_2 = J + 2CuO + 2MnO.$$

---

## Metallurgie des Kupfers.

394. Das Kupfer wird im Grossen gewöhnlich aus dem Kupferkiese mittelst eines complicirten Verfahrens dargestellt. Zu diesem Behufe wird derselbe wiederholt geröstet (um das Schwefelkupfer in Kupferoxyd zu überführen) und mit Kohle, Quarz, Flussspath, u. dgl. ausgeschmolzen, wodurch das Kupfer reducirt wird und sich unter der gebildeten Schlacke ansammelt. Es ist noch sehr unrein, enthält Schwefeleisen, Schwefelkupfer, u. dgl. und heisst jetzt Schwarzkupfer. Dieses wird um den Schwefel und das Eisen zu oxydiren in Flammenöfen erhitzt, und ist es hinlänglich rein geworden, dessen Oberfläche mit kaltem Wasser bespritzt; es springen Scheiben ab, die man Rosetten nennt; diese werden nochmals umgeschmolzen und als Rosettenkupfer in den Handel gebracht.

Auch aus den Grubenwässern gewinnt man das Kupfer, indem man in jene Eisenstäbe hineinstellt, wodurch wie wir schon früher erwähnten Eisen aufgelöst und Kupfer abgeschieden wird, das die Form des Eisens annimmt.

$CuO \cdot SO_3 + Fe = FeO \cdot SO_3 + Cu$. — Dieses Kupfer nennt man Cämentkupfer, es enthält weniger fremde Bestandtheile als das Rosettenkupfer.

Zu chemischen Zwecken bedient man sich des Kupferbleches, der Kupferfeile und der Kupferdrehspähne, welche Körper alle von ziemlicher Reinheit sein müssen.

Zum Schlusse sei noch von den Legirungen des Kupfers die Rede. Messing besteht aus Kupfer und Zink und wird erhalten, wenn man über glühendes Kupfer Zinkdämpfe streichen lässt (Cämentation); ebenso besteht auch das Tomback, das Prinzmetall und das Pinchbeck aus Kupfer und Zink. Die Bronze besteht aus Kupfer, Zinn und Zink, das Kanonenmetall aus Kupfer und Zinn, das Glockenmetall aus Kupfer, Zink, Zinn, Blei, Nickel, Eisen, Arsen, auch Silber, u. A. m. Das Neusilber oder Argentan besteht aus Kupfer, Nickel und Zink, das Chinasilber ist versilbertes Neusilber und das Weisskupfer eine Legirung von Kupfer und Arsen.

---

## 29. Blei.

$Pb = 103{,}6$.

Syn. Plumbum, Saturnus.

Geschichte. Schon seit den ältesten Zeiten bekannt, von den Griechen μόλιβδος, von den Alchymisten Saturnus genannt.

395. Vorkommen. Das Blei findet sich in der Natur selten gediegen, dagegen häufig mit andern Körpern verbunden vor. Die wichtigsten natürlich vorkommenden Bleierze sind: Bleiglanz: $PbS$, Weissbleierz: $PbO \cdot CO_2$, Grünbleierz: $3PbO \cdot {}_cPO_5$, Rothbleierz: $PbO \cdot CrO_3$, Gelbbleierz: $PbO \cdot MoO_3$, Hornblei: $PbCl$ und Vitriolbleierz: $PbO \cdot SO_3$.

Eigenschaften. Das reine Blei ist ein bläulich-graues, auf frischer Schnittfläche lebhaft glänzendes Metall von 11,4 specifischem Gewichte, so weich, dass es sich mit dem Messer schneiden lässt, färbt ab, ist dehn- und streckbar, überzieht sich an trockener Luft allmälig, an feuchter geschwinder mit einer dünnen grauen Schichte (Bleisuboxyd), die das Metall vor der weitern Oxydation schützt. Es schmilzt bei 325° C., verdampft in der Weissglühhitze, kann durch Schmelzen auch krystallisirt erhalten

werden und zwar in Formen, deren Grundform das Oktaëder ist. Das feinzertheilte Blei ist pyrophorisch. Wird Blei an der Luft erhitzt, so überzieht es sich zuerst mit einem grauen Pulver, Bleiasche, das beim weitern Erhitzen gelb wird, Massicot (Bleioxyd), dann schmilzt, Bleiglätte, und die weitere Oxydation des Bleies hindert. Mit Wasser und Luft in Berührung wird das Blei schnell oxydirt, es entsteht Bleioxydhydrat, welches sich theils an der Oberfläche des Metalles als weisses Pulver niederschlägt, theils im Wasser auflöst; begünstigt wird die Oxydation des Bleies im Wasser und die Auflösung des entstandenen Oxydes durch kohlensaure, salpetersaure und schwefelsaure Alkalien, lösliche Chlorverbindungen und in Zersetzung begriffene organische Substanzen, beeinträchtiget durch freie Kohlensäure uud Kalksalze. In einem solchen Wasser lässt sich das aufgelöste Blei durch Schwefelwasserstoff nachweisen. Das Gesagte ist für die Praxis von hoher Wichtigkeit, da häufig Erkrankungen von dem Genusse eines durch Bleiröhren geleiteten Wassers vorkommen.

Concentrirte Salpetersäure wirkt fast nicht auf Blei ein (da das salpetersaure Bleioxyd in Salpetersäure unlöslich ist), dagegen wird es von verdünnter oder mässig concentrirter mit Lebhaftigkeit aufgelöst ($3 Pb + 4NO_5 = 3(PbO \cdot NO_5) + NO_2$), von Salzsäure und Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht, bei höherer und zwar nur von concentrirten Säuren in geringer Menge gelöst; verdünnt man die letzteren Falles erhaltenen Flüssigkeiten mit Wasser, so wird Chlorblei oder schwefelsaures Bleioxyd ausgeschieden. Alle sauern Flüssigkeiten greifen bei Luftzutritt das Blei an und es entstehen giftige Bleisalze.

Darstellung. Von der D. im Grossen unter Metallurgie. Im chemisch reinen Zustande erhält man das Blei durch Reduction des reinen Bleioxydes mit Kohle.

---

Die Sauerstoffverbindungen des Bleies sind: 396.

| | |
|---|---|
| Bleisuboxyd . . . . . | $Pb_2O$ |
| Bleioxyd . . . . . . | $PbO$ |
| Bleisesquioxyd . . . . | $Pb_2O_3$ ($= PbO \cdot PbO_2$) |
| Bleihyperoxyd . . . . | $PbO_2$. |

Bleisuboxyd. Ist im reinen Zustande ein schwarzes, im Wasser unlösliches Pulver, welches in der Glühhitze, sowie durch Säuren in metallisches Blei und Bleioxyd zerlegt wird.

Man erhält es durch Erhitzen von oxalsaurem Bleioxyd ($PbO \cdot C_2O_3$) auf 300° C.; $2(PbO \cdot C_2O_3) = Pb_2O + CO + 3CO_2$.

Unreines Bleisuboxyd ist die graue Schichte, die sich beim Erhitzen oder Liegen des Bleies an trockener Luft bildet.

## Bleioxyd.

Syn. Plumbum oxydatum, Calx plumbi. — Vom Vorkommen desselben in der Natur war schon oben die Rede.

Geschichte. Das Bleioxyd (als Bleiglätte) war schon im Alterthume bekannt; Hippokrates wendete es als *λιθάργυρον* an, Dioskorides und Plinius erwähnen es, der letztere als Molybdaena.

Eigenschaften. Das reine Bleioxyd ist ein gelbes, geruch- und geschmackloses Pulver, unlöslich im Wasser, löslich in Säuren und fixen Alkalien, nimmt beim längern Liegen an der Luft Kohlensäure auf, bildet mit Säuren, denen gegenüber es sich als starke Base verhält, die Bleioxydsalze. In der Hitze schmilzt es, verwandelt sich in röthliche krystallinische Blättchen, die ein röthlich-gelbes Pulver geben und als Bleiglätte, Sil-

berglätte, Goldglätte, Lithargyrum, bekannt und officinell sind, und unter beständigem Umrühren an der Luft noch weiter erhitzt in Mennige verwandelt werden, indem ein Theil des Bleioxydes in Hyperoxyd übergeht. Bei hoher Temperatur ist das Bleioxyd flüchtig, seine Dämpfe wirken sehr nachtheilig auf den thierischen Organismus und erzeugen die sogenannte Bleikolik. Es wird beim Erhitzen mit Kohle oder durch Wasserstoffgas reducirt, bei gewöhnlicher Temperatur schon durch Schwefelwasserstoff zersetzt und in Folge der Entstehung von Schwefelblei geschwärzt, was auch geschieht, wenn es mit Proteinsubstanzen in Berührung kommt.

Das gelbe Bleioxyd führt auch die Namen Massicot, Cerussa citrina, Calx plumbi, die Bleiglätte heisst auch halbverglastes Bleioxyd, Chrysitis, Argyritis; das erstere wurde im 15. Jahrhunderte von Basilius Valentinus bereitet.

Auch in quadratischen Tafeln oder Würfeln lässt sich das Bleioxyd erhalten, wenn man Bleiglätte oder Massicot in schmelzendes Aetzkali einträgt, langsam erkalten lässt und die Masse mit Wasser behandelt; die Krystalle bleiben ungelöst zurück. Die

Darstellung der Bleiglätte geschieht im Grossen entweder absichtlich, indem man Blei an der Luft erhitzt, u. s. w. oder man erhält sie bei verschiedenen technischen Processen als Nebenprodukt, in welch letzterem Falle sie indess nicht rein ist. Massicot wird durch Glühen des neutralen, aber besser des basisch-salpetersauren Bleioxydes*) gewonnen, wozu aber niemals hessische Tiegel genommen werden dürfen, da sich das Bleioxyd mit der Kieselsäure des Tiegels zu einem Glase verbindet; auch kann behufs der Darstellung des Massicots reines Bleiweiss geglüht werden.

Das Bleioxydhydrat: $3PbO \cdot HO$ erhält man als weissen Niederschlag, wenn man die Lösung eines Bleisalzes mit Aetzkalilauge fällt und den erhaltenen Niederschlag mit Aetzkalilauge einige Zeit digerirt (um das mit herausgefallene basische Salz zu zerlegen); es gibt beim Erhitzen Wasser ab und verwandelt sich in Massicot.

Wenn man die kochenden Lösungen eines Bleisalzes und des Aetzkali mit einander vermischt, so scheiden sich beim Erkalten glänzende Blättchen von Bleioxyd aus.

Anwendung erlitt früher das Massicot als Malerfarbe, die fein gepulverte Bleiglätte als Streupulver. Jetzt wird das Massicot sehr selten, dagegen mehr die Bleiglätte zur Darstellung verschiedener chemischen und pharmaceutischen Präparate, in der Technik zum Glasiren von Töpferwaaren, zur Darstellung des Bleiglases u. dgl. gebraucht.

---

Bleisesquioxyd. Ist ein im Wasser unlösliches, röthlichgelbes Pulver, das durch Säuren in Bleioxyd und Bleihyperoxyd zerlegt, und erhalten wird, wenn man eine Auflösung von Bleioxyd in Kalilauge oder Natronlauge mit Chlornatronflüssigkeit vermischt.

---

## Bleihyperoxyd.

397. Syn. Braunes Bleioxyd, Bleisäure.

Eigenschaften. Dunkelbraunes, geruch- und geschmackloses Pul-

---

*) weil letzteres ohne zu schmelzen zersetzt wird

ver, unlöslich im Wasser, löslich in Alkalien, damit Salze (die bleisauren Salze) bildend, verhält sich also als Säure; es soll sich auch mit Säuren verbinden können. Das Bleihyperoxyd ist luftbeständig, wird beim Erhitzen in Bleioxyd und Sauerstoff zerlegt, gibt bei der Behandlung mit Aetzammoniak Bleioxyd, Wasser und salpetersaures Ammon ($8 PbO_2 + 2 H_3N = 8 PbO + H_4NO \cdot NO_5 + 2 HO$), bei Behandlung mit Salzsäure Chlorblei und Chlor ($PbO_2 + 2 HCl = PbCl + Cl + 2 HO$), absorbirt schweflige Säure, damit schwefelsaures Bleioxyd bildend ($PbO_2 + SO_2 = PbO \cdot SO_3$), gibt mit Schwefel zusammengerieben Schwefelblei und schweflige Säure unter der Erscheinung des Erglühens ($PbO_2 + 2 S = PbS + SO_2$), welche Erscheinung auch beim Zusammenreiben dieses Körpers mit Oxalsäure ($PbO_2 + HO \cdot C_2O_3 = HO + PbO \cdot CO_2 + CO_2$), mit Zucker, Weinsteinsäure, u. dgl. eintritt. Ueberhaupt gehört das Bleihyperoxyd unter die kräftigsten Oxydationsmittel. Behufs der

Darstellung wird entweder die gleich zu beschreibende Mennige mit verdünnter Salpetersäure behandelt, wodurch sie in sich abscheidendes Bleihyperoxyd und sich auflösendes Bleioxyd zerfällt, das als salpetersaures Bleioxyd in der Flüssigkeit enthalten und durch heisses Wasser aus dem Hyperoxyde entfernt werden kann; oder man leitet in Wasser, welches etwas kohlensaures Natron aufgelöst und frisch gefälltes kohlensaures Bleioxyd suspendirt enthält (wie man es erhält, wenn man die Lösungen von 4 Theilen essigsaurem Bleioxyd und $3^1/_2$ Theilen krystallisirtem kohlensaurem Natron vermischt), Chlorgas, so lange bis die ganze Masse braun geworden ist und keine Kohlensäure mehr entweicht.

$$PbO \cdot CO_2 + NaO \cdot CO_2 + HO + Cl = PbO_2 + NaCl + 2 CO_2 + HO.$$

Anwendung findet dieser Körper häufig in der Chemie als Oxydationsmittel.

---

## Mennige. (Pharm. austr. et boruss.)

Syn. Minium, Plumbum hyperoxydatum rubrum, rothes Bleioxyd. 398.
Früher als Bleihyperoxydul beschrieben.

Ist nach der Formel $Pb_4O_5$ zusammengesetzt und wird als Verbindung von Bleioxyd mit Bleihyperoxyd, $3 PbO + PbO_2$, betrachtet.

Eigenschaften. Die Mennige ist ein zinnoberrothes, luftbeständiges, am Lichte braun werdendes, geruch- und geschmackloses Pulver, unlöslich im Wasser, wie die Bleiverbindungen überhaupt von hohem specifischem Gewichte, löslich in Essigsäure, aus welcher Lösung sich beim Verdampfen Krystalle einer Verbindung von Essigsäure mit Bleihyperoxyd abscheiden.

Mit Salpetersäure, oder starken Mineralsäuren überhaupt, behandelt zerfällt sie — wie wir schon oben zeigten — in Bleihyperoxyd und Bleioxyd, gibt beim Erhitzen Sauerstoff ab, verwandelt sich in Bleioxyd und wird durch Kohle reducirt.

In ihren pharmakodynamisch-toxischen Beziehungen kommt sie mit dem Bleioxyde überein.

Verunreinigt findet sich die Menninge im Handel vor mit Ziegelmehl Eisenoxyd u. dgl., welche Beimengungen bei der Reduction mit Kohle neben dem metallischen Bleie zurückbleiben. Behandelt man eine mit Eisenoxyd verfälschte Mennige mit verdünnter Schwefelsäure, so löst sich jenes auf und kann in der Flüssigkeit durch Blutlaugensalz nachgewiesen werden.

Darstellung. Wird durch Erhitzen von Bleioxyd in Flammenöfen, deren Temperatur 450° C. nicht übersteigen darf, unter beständigem Um-

rühren und somit Verhindern des Zusammenbackens (was so lange geschehen muss, bis das Oxyd in ein schön rothes Pulver ganz und gar verwandelt ist und nicht mehr am Gewichte zunimmt) erhalten. — Man macht von diesem Präparate

Anwendung in der Chemie und Pharmacie zur Darstellung von Präparaten und in der Technik als Malerfarbe, zur Bleiglasfabrikation, u. dgl.

---

## Bleioxydsalze.

399. Diese sind in grössern Gaben tödtliche Gifte, theils löslich und krystallisirbar, theils unlöslich, werden meist in der Hitze zersetzt, reagiren im neutralen Zustande sauer, haben einen süsslich zusammenziehenden Geschmack und sind farblos — die unlöslichen weiss —, wenn die Säure farblos war. Ihre Lösungen werden von den ätzenden fixen Alkalien weiss (Bleioxydhydrat, löslich im überschüssigen Fällungsmittel), von Ammoniakflüssigkeit ebenso (Bleioxydhydrat, unlöslich im überschüssigen Fällungsmittel) gefällt. Kohlensaure Alkalien erzeugen einen weissen in Kalilauge löslichen Niederschlag (kohlensaures Bleioxyd), phosphorsaure einen ebensolchen, vor dem Löthrohre schmelzbaren (phosphorsaures Bleioxyd), der mit Kohle erhitzt Phosphorblei gibt. Chromsaures Kali fällt gelb ($PbO \cdot CrO_3$), gelbes Blutlaugensalz weiss ($Pb_2Cfy$), ebenso Salzsäure und lösliche Chlormetalle ($PbCl$), der Niederschlag ist in einer grossen Menge Wasser löslich. Schwefelsäure, sowie schwefelsaure Salze fällen weiss ($PbO \cdot SO_3$), der Niederschlag ist in Kalilauge etwas löslich und wird aus der Lösung durch Schwefelsäure wieder ausgefällt. Jodkalium fällt gelb ($PbJ$), welcher Niederschlag in kochendem Wasser löslich ist und sich beim Erkalten in Kryställchen ausscheidet. Durch Kohle werden sämmtliche Bleiverbindungen in der Hitze reducirt und vor dem Löthrohre beschlägt sich die Kohle gelb; ebenso wird metallisches Blei als sogenannter Bleibaum aus den Lösungen durch metallisches Eisen oder Zink ausgeschieden.

---

400. Die wichtigsten Bleioxydsalze sind:

### Salpetersaures Bleioxyd: $PbO \cdot NO_5$.

Eigenschaften. Krystallisirt wasserfrei in grossen Oktaëdern, die manchmal durchsichtig, manchmal undurchsichtig sind, sich in 8 Theilen kaltem und 2 Theilen heissem Wasser lösen, in der Hitze schmelzen und in der Rothglühhitze in Sauerstoff, Untersalpetersäure und zurückbleibendes Bleioxyd zersetzt werden. Aus der Lösung wird durch concentrirte Salpetersäure das Salz als krystallinisches Pulver gefällt. Das salpetersaure Bleioxyd verpufft wie alle salpetersauren Salze auf glühenden Kohlen und wirkt wie alle andern Bleisalze als adstringirendes Gift; es bringt in kleinern Gaben einverleibt Bleikolik mit allen ihren Erscheinungen, in grossen den Tod unter Convulsionen und Lähmungen hervor.

Als die besten Gegenmittel bei Vergiftungen mit Bleiverbindungen sind, nachdem das Gift durch Brechmittel grösstentheils entfernt ist, schwefelsaure Alkalien, Bittersalz und Kochsalz anzuempfehlen.

Darstellung. Man erhält das Salz durch Auflösen von Blei oder Bleioxyd in heisser verdünnter Salpetersäure. Beim Erkalten schiessen Krystalle an, die lege artis weiter behandelt werden.

Anwendung. In der Chemie zur Darstellung von Präparaten u. s. w., und in der Technik.

Durch Digestion der Lösung des neutralen Salzes mit Bleioxyd erhält man halb-salpetersaures Bleioxyd: $2PbO \cdot NO_5$, durch Präcipitation obiger Lösung mit einem kleinen Ueberschusse von Ammoniak das drittel-salpetersaure Bleioxyd: $6PbO \cdot 2NO_5 + 3$ aq. Digerirt man letzteres mit Ammoniak, so resultirt das sechtelsaure Salz: $6PbO \cdot NO_5 + aq$.

---

## $_c$Phosphorsaures Bleioxyd.

401. Basisch-$_c$phosphorsaures Bleioxyd: $3PbO \cdot {}_cPO_5$ ist ein weisses, im Wasser unlösliches Pulver, welches in der Hitze schmilzt, beim Erkalten krystallinisch erstarrt, und so wie das folgende durch Kohle zu Phosphorblei reducirt wird. Es ist in Salpetersäure, Kali- und Natronlauge löslich und wird erhalten, wenn man zu einer überschüssigen Lösung von essigsaurem Bleioxyd (Bleizucker) die Lösung des gewöhnlichen phosphorsauren Natrons setzt. $3(PbO \cdot AcO_3) + 2NaO \cdot HO \cdot {}_cPO_5 = 3PbO \cdot {}_cPO_5 + 2(NaO \cdot AcO_3) + HO \cdot AcO_3$. — Dieses Salz findet sich in der Natur als Grünbleierz.

Neutrales-$_c$phosphorsaures Bleioxyd: $2PbO \cdot HO \cdot {}_cPO_5$, kommt mit dem vorigen fast in allen Stücken überein, nur unterscheidet es sich davon ausser seiner Zusammensetzung dadurch, dass es an Ammoniak Phosphorsäure abgibt und in das basische Salz übergeht. Es wird erhalten, wenn man zu einer kochenden Lösung von salpetersaurem Bleioxyd wässrige Phosphorsäure setzt. $2(PbO \cdot NO_5) + 3HO + {}_cPO_5 = 2PbO \cdot HO \cdot {}_cPO_5 + 2(HO \cdot NO_5)$.

Die beim Vermischen verdünnter Bleisalzlösungen mit phosphorsaurem Natron entstehenden Niederschläge sind gewöhnlich Gemenge beider Salze.

---

Chlorsaures Bleioxyd: $PbO \cdot ClO_5$ ist ein in Wasser und Weingeist lösliches, in rhombischen Prismen krystallisirendes Salz, welches mit brennbaren Körpern gemengt durch Schlag explodirt.

---

## Kohlensaures Bleioxyd: $PbO \cdot CO_2$.

Dieses neutrale Salz kommt in der Natur als Weissbleierz vor. Es ist ein weisses krystallinisches, im Wasser unlösliches, in Säuren lösliches Pulver, welches nach dem Glühen Bleioxyd zurücklässt, und erhalten wird, wenn man die Lösungen von salpetersaurem Bleioxyd und kohlensaurem Ammon mischt. $2(PbO \cdot NO_5) + 2AmO \cdot 3CO_2 = 2(PbO \cdot CO_2) + 2(AmO \cdot NO_5) + CO_2$. — Beim Vermischen von Bleisalzlösungen mit den Lösungen anderer kohlensauren Alkalien entstehen je nach der Temperatur und je nach der Concentration und Menge der einen oder der andern Lösung verschieden zusammengesetzte weisse Niederschläge, die aber alle aus kohlensaurem Bleioxyd und Bleioxydhydrat bestehen. Im Handel kommt vor und ist auch officinell das

## Bleiweiss.

Syn. Plumbum carbonicum, Cerussa, Cerussa veneta, Magisterium Saturni, Schieferweiss, Kremserweiss, Hamburger-, Holländer-, Englisch-Weiss. 402.

Geschichte. Wird schon von Hippokrates als ψιμμίϑιον angewendet, von Dioskorides und Plinius erwähnt, und von Paracelsus beschrieben.

Es hat gewöhnlich die Zusammensetzung: $3(PbO \cdot CO_2) + PbO \cdot HO$, ist also basisch-kohlensaures Bleioxyd.

Eigenschaften. Weisse, schwere, geruch- und geschmacklose, leicht abfärbende Stücke, die zerrieben ein weisses Pulver geben, luftbeständig, in Wasser unlöslich, in einigen Säuren unter Aufbrausen löslich sind, in der Glühhitze Kohlensäure und Wasser verlieren und Bleioxyd zurücklassen. Dieses Präparat wirkt wegen seiner Schwerlöslichkeit in den Dauflüssigkeiten weniger giftig als die löslichen Bleisalze. Es kommt im Handel verunreiniget vor mit schwefelsaurem Bleioxyd (beim Erhitzen vor dem Löthrohre auf der Kohle macht sich der Geruch der schwefligen Säure geltend), mit Kreide, Schwerspath und ähnlichen Körpern.

Darstellung. Im Kleinen durch Fällen einer Bleisalzlösung mit kohlensaurem Alkali, im Grossen: a) nach der holländischen Methode, indem man Bleiplatten zusammengerollt in Töpfen mit doppeltem Boden, von denen der obere durchlöchert und auf dem unteren eine Quantität Holzessig befindlich ist, die sich im Miste vergraben — wenigstens zum grössten Theile — befinden, den Essig- und den aus dem faulenden Miste sich entwickelnden Kohlensäuredämpfen einige Zeit aussetzt. Durch Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffes und der Essigdämpfe entsteht eine Schichte basisch-essigsaures Bleioxyd auf der Oberfläche der Bleiplatten, die durch die Kohlensäure in basisch-kohlensaures Bleioxyd, also in Bleiweiss umgewandelt wird. Nach einiger Zeit werden die Platten von dem entstandenen Bleiweisse durch Abklopfen befreit und dann wieder der alten Einwirkung ausgesetzt, u. s. w. b) Nach der französischen Methode wird durch eine Lösung von basisch-kohlensaurem Bleioxyd Kohlensäuregas geleitet, und c) nach der englischen leitet man über ein feuchtes Gemenge von gepulverter Bleiglätte und Bleizucker Kohlensäure.

Anwendung findet das Bleiweiss in der Chemie, Pharmacie und Technik, zur Darstellung von Präparaten, Salben, Pflastern, Oelfarben, u. s. w. In der Medicin wird es zum äusserlichen, nicht aber zum innerlichen Gebrauche verordnet.

---

## Schwefelsaures Bleioxyd: $PbO \cdot SO_3$.

403. Kommt in der Natur als Vitriolbleierz (Bleivitriol) vor.

Eigenschaften. Weisses, luftbeständiges, in Wasser unlösliches Pulver, welches in concentrirter Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure und einigen Ammonsalzen in ziemlicher Menge löslich ist und aus der Auflösung in Säuren durch Wasser wieder herausgefällt wird. In der Hitze schmilzt es, erstarrt beim Erkalten krystallinisch, verliert in der Rothglühhitze Schwefelsäure, gibt mit Kohle erhitzt PbS, beim langsamen Erhitzen damit hingegen $Pb_2S$ und $SO_2$. Erhitzt man 1 Aequivalent schwefelsaures Bleioxyd mit 1 Aequivalent Kohle, so bleibt Bleioxyd, beim Erhitzen von $2(PbO \cdot SO_3)$ mit 3 Aequivalenten Kohle metallisches Blei zurück, denn:

$$PbO \cdot SO_3 + C = PbO + SO_2 + CO.$$
$$2(PbO \cdot SO_3) + 3C = 2Pb + 2SO_2 + 2CO + CO_2.$$

Beim Erhitzen von 1 Aeq. $PbO \cdot SO_3$ mit 1 Aeq. PbS entstehen: 2 Aeq. metallisches Blei und 2 Aeq. $SO_2$. Bei Anwendung von 1 Aeq. PbS und 2 Aeq. $PbO . SO_3$ resultirt ein Gemenge von Bleioxyd mit metallischem Blei, denn: $2(PbO . SO_3) + PbS = 2PbO + Pb + 3SO_2$.

Schmilzt man Eisen mit schwefelsaurem Bleioxyd, so wird Blei reducirt.

Darstellung. Man erhält unsere fragliche Verbindung durch Zersetzung einer Bleisalzlösung mit der Lösung eines schwefelsauren Alkali als weissen Niederschlag, der auf bekannte Weise zu behandeln ist. — Nur in der Technik erleidet dieses Salz

Anwendung, und zwar als Malerfarbe.

---

## Chromsaures Bleioxyd: $PbO \cdot CrO_3$.

Findet sich in der Natur krystallisirt als Rothbleierz.

Eigenschaften. Diese im Handel als Malerfarbe unter dem Namen Chromgelb vorkommende Verbindung ist ein citronengelbes, luftbeständiges, im Wasser unlösliches Pulver, welches in der Hitze schmilzt, beim Glühen für sich, leichter noch mit organischen Substanzen, Sauerstoff verliert, und mit heisser verdünnter Kalilauge behandelt in ein basisches Salz: $2PbO \cdot CrO_3$, genannt Chromroth, übergeht; denn $2(PbO \cdot CrO_3) + KaO = PbO \cdot CrO_3 + KaO \cdot CrO_3$.

Darstellung. Man erhält das chromsaure Bleioxyd durch Fällen einer Bleisalzlösung mit chromsaurem Kali, oder im Grossen durch Behandlung des schwefelsauren Bleioxydes oder des Chlorbleies mit einer wässerigen Lösung von saurem-chromsaurem Kali.

Anwendung findet das neutrale Salz bei der Elementaranalyse organischer Substanzen; beide Salze werden als Malerfarbe benutzt.

---

## Schwefelblei.

Von den Verbindungen des Bleies mit Schwefel sind genauer bekannt: Das Bleisubsulphuret: $Pb_4S$, das Bleisubsulphuret: $Pb_2S$ und das Bleisulphuret: PbS. 404.

Bleisulphuret. Kommt in der Natur in bleigrauen, glänzenden Würfeln krystallisirt als Bleiglanz vor. Wird eine Bleisalzlösung mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium gefällt, so erhält man ein schwarzes, im Wasser unlösliches Pulver, welches in concentrirter kochender Salzsäure unter HS Entwicklung löslich ist, von Salpetersäure allmälig in schwefelsaures Bleioxyd übergeführt wird, in der Hitze schmilzt und beim Erkalten krystallinisch erstarrt, an der Luft erhitzt unter Entwicklung von schwefliger Säure in ein Gemenge von Bleioxyd und schwefelsaurem Bleioxyd verwandelt wird, und resultirt, wenn man entweder Blei und Schwefel in dem entsprechenden Verhältnisse zusammenschmilzt, oder, wie schon oben erwähnt, eine Bleisalzlösung mit Schwefelwasserstoff fällt.

Es ist eine starke Sulphobase, hat die Eigenschaft aus Lösungen eben ausgefällt Farb- und Extraktivstoffe daraus aufzunehmen, und erleidet vornehmlich zur metallurgischen Gewinnung des Bleies Anwendung.

---

## Chlorblei: PbCl.

Syn. Hornblei. — Findet sich in der Natur — obgleich selten — als Contunnit.

Eigenschaften. Ein weisses, in 135 Theilen kaltem, weniger heissem Wasser und noch weniger concentrirter Salzsäure lösliches Pulver, das aus heisser Lösung in weissen Nadeln krystallisirt, in der Hitze schmilzt und beim Erkalten zu einer durchscheinenden, krystallinischen Masse erstarrt.

Man erhält das Chlorbei durch Fällen einer Bleisalzlösung mit Kochsalz. — Beim Zusammenschmelzen eines Gemenges von 1 Theil Salmiak mit 10 Theilen Bleioxyd erhält man unter Ausscheidung von metallischem Blei die beim Erkalten zu einer goldgelben, blättrig krystallinischen Masse erstarrende Verbindung: $7PbO \cdot PbCl$, welche unter dem Namen Casseler Gelb als Malerfarbe benutzt wird.

---

## Jodblei: PbJ.

Citronengelbes, luftbeständiges, in 194 Theilen heissem Wasser lösliches Pulver, welches beim Erkalten der wässerigen Lösung sich in goldgelben Blättchen ausscheidet, in der Hitze schmilzt und dabei bei Zutritt der Luft Jod abgibt. Es verbindet sich mit Jodwasserstoffsäure, Chlorblei, Bleioxyd, Jodkalium u. A. m. zu krystallinischen Körpern. Das Jodblei wurde in Krankheiten häufig, indess meist ohne Erfolg, anzuwenden versucht.

Durch Zersetzung der Lösungen äquivalenter Mengen eines löslichen Bleisalzes und Jodkaliums erhält man diesen Körper als gelben Niederschlag. Ist ein oder der andere der genannten Körper im Ueberschusse vorhanden, so erhält man eine basische Verbindung.

---

## Metallurgie des Bleies.

405. Am allerhäufigsten wird das Blei aus dem Bleiglanze, selten aus dem Weissbleierze gewonnen. Ist letzteres der Fall, so wird das zerkleinerte Erz mit Kohle gemengt und in einem Ofen ausgeschmolzen. $PbO \cdot CO_2 + 2C = Pb + 3CO$.

Aus dem Bleiglanze erhält man das Blei entweder durch Zusammenschmelzen dieses Erzes mit Eisen (Abfällen) in einem Schachtofen, wobei Schwefeleisen und metallisches Blei entstehen und ersteres sich als specifisch leichter über dem letztern ansammelt (Niederschlagarbeit), oder indem man den Bleiglanz in einem Flammenofen röstet (wobei schweflige Säure entweicht und Bleioxyd und Schwefelblei aus einem grossen Theile des Erzes entstehen), den Rückstand innig vermengt und in einem dem Luftzutritte unzugänglichen Ofen glüht. Es scheidet sich metallisches Blei aus. $PbO \cdot SO_3 + 2PbO + 2PbS = 5Pb + 3SO_2$.

Das Blei findet sehr vielfältige Anwendung, sowohl in der Chemie und Pharmacie, als auch in den Künsten und Gewerben und es ist diese Anwendung Jedermann nur zu bekannt, als dass wir hier Worte verlieren sollten.

---

Bleiverbindungen werden theils durch das Verhalten zu den oberwähnten Reagentien, theils dadurch ermittelt, dass man — wollte man dieses Metall in einem organisirten Körper nachweisen — das Gewebe mit Salpetersäure zerstört und in die abgedampfte Flüssigkeit ein gescheuertes Eisenblech oder ein Zinkstängelchen thut; das Blei scheidet sich dann als Bleibaum aus. Oder man verkohlt den zu prüfenden organischen Körper und schmilzt ihn vor dem Löthrohre mit Soda; es scheiden sich Metallkügelchen aus, die an ihren Eigenschaften als Blei erkannt werden können, und die Kohle beschlägt sich gelb.

---

## 30. Zinn.

$Sn = 58.$

Syn. Stannum, Jupiter, Weissblei. 405.

Geschichte. Dieses Metall ist seit den allerältesten Zeiten bekannt; es wird schon bei Moses und Homer erwähnt.

Vorkommen. Das Zinn findet sich niemals gediegen, sondern immer in Verbindung mit andern Körpern in der Natur vor, so in England, Ostindien, Böhmen und Sachsen, Die wichtigsten Zinnerze sind der Zinnstein (Zinnoxyd) und der Zinnkies (Schwefelzinn).

Eigenschaften. Das reine Zinn — wie es durch Reduction des reinen Zinnoxydes mit Kohle erhalten wird — ist ein silberweisses, stark glänzendes Metall von 7,28 specifischem Gewichte, bei gewöhnlicher Temperatur weich und sehr dehnbar, bei 100° C. streckbar, bei 200° C. spröde, ist luftbeständig, knirscht beim Biegen (Geschrei des Zinns), zeigt grosses Bestreben zu krystallisiren und erscheint unter günstigen Umständen in 4seitigen Prismen. Es schmilzt bei 230° C., verdampft in der Weissglühhitze, jedoch nicht in dem Maasse, dass es sich destilliren liesse, überzieht sich an der Luft erhitzt mit einer grünen Oxydschichte, verbrennt in der Weissglühhitze zu Zinnoxyd und wirkt auf Wasser nur in der Rothglühhitze ein.

Salpetersäurehydrat greift Zinn durchaus nicht an, setzt man aber einen Tropfen Wasser hinzu, dann wird jenes mit der grössten Heftigkeit zersetzt, es entweicht Stickstoffoxyd, und Zinnoxyd scheidet sich als weisses, unlösliches Pulver ab.

$$3Sn + 2NO_5 = 3SnO_2 + 2NO_2.$$

In verdünnter Salpetersäure ist das Zinn ohne Gasentwicklung löslich, es entsteht salpetersaures Zinnoxydul und salpetersaures Ammon.

$$6Sn + 8NO_5 + 4HO = 6(SnO \cdot NO_5) + H_4NO \cdot NO_5.$$

Von concentrirter Schwefelsäure wird es unter Entwicklung von schwefliger Säure in der Hitze zu schwefelsaurem Zinnoxyd, von verdünnter, und wenn Zinn im Ueberschusse vorhanden ist, zu schwefelsaurem Zinnoxydul gelöst; Salzsäure gibt Zinnchlorür und Wasserstoff ($Sn + HCl = SnCl + H$), Königswasser, welches mit Heftigkeit einwirkt, Zinnchlorid, kochende concentrirte Kalilauge Wasserstoff und zinnsaures Kali (Zinnoxyd-Kali).

Die Zinnverbindungen, und zwar die löslichen, sind Gifte, dagegen ist das metallische Zinn im reinen Zustande ganz und gar unschädlich; es erlangt aber giftige Eigenschaften, wenn es mit Blei oder Arsen legirt ist, daher ein mit diesen Metallen verunreinigtes Zinn niemals zu Kochgefässen und andern Geräthschaften verwendet werden darf.

Ausser den genannten Metallen kommen als Verunreinigungen des Zinnes Eisen und Kupfer vor.

Behandelt man das käufliche Zinn mit concentrirter Salpetersäure, so scheidet sich Zinnoxyd ab, und in Auflösung befinden sich die fremden Metalle, die man auf bekannte Art nachweisen kann.

Darstellung. Siehe Metallurgie.

---

Die Sauerstoffverbindungen des Zinnes sind: 407.

| | |
|---|---|
| Zinnoxydul . . . | $SnO$ |
| Zinnsesquioxyd . | $Sn_2O_3$ |
| Zinnoxyd . . . | $SnO_2$ |

Zinnoxydul. Erscheint im wasserfreien Zustande entweder in schwarzen Krystallen, oder als olivengrünes, oder als zinnoberrothes Pulver,

im Hydratzustande: $SnO \cdot HO$ als weisses Pulver, ist unlöslich in Wasser, löslich in Säuren und ätzenden Alkalien, verbrennt an der Luft erhitzt zu Zinnoxyd, und ist eine starke Base. — Wasserfrei erhält man es entweder durch Erhitzen des Hydrates in einer sauerstofffreien Atmosphäre oder unter Wasser, in diesem Falle als olivengrünes Pulver, oder beim Kochen des Hydrates mit Kalilauge in schwarzen Krystallen, oder beim Verdampfen einer Salmiaklösung, worin Zinnoxydulhydrat suspendirt ist, als rothes Pulver.

Durch Fällen einer Zinnchlorürlösung mit Kalilauge erhält man das Hydrat.

Zinnsesquioxyd. Wasserfrei, ein schwarzes, als Hydrat ein gelblich weisses Pulver, das erhalten wird, wenn man Zinnchlorürlösung mit Eisenoxydhydrat erwärmt. $2SnCl + Fe_2O_3 = Sn_2O_3 + 2FeCl$. —

## Zinnoxyd.

408. Kommt in der Natur als Zinnstein in gelben oder braunen Quadratoktaëdern vor. Die künstlich dargestellten Krystalle sind farblos, sehr glänzend und sehr hart, von 6,7 specifischem Gewichte, bilden gerade rhombische Prismen, sind unlöslich in Säuren und Alkalien, werden nur von letzteren im schmelzenden Zustande aufgelöst, und resultiren, wenn man den Dampf von Zinnchlorid und Wasserdampf durch eine rothglühende Röhre streichen lässt.

Das Zinnoxyd kommt in zwei polymeren Modifikationen vor, die beide mehr den Säuren als den Basen angehören, von denen die eine $_a$Zinnoxyd oder Zinnsäure, die andere $_b$Zinnoxyd, Metazinnoxyd oder Metazinnsäure heisst.

$_a$Zinnoxyd. Versetzt man eine Lösung von Zinnchlorid mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien, so fällt — im letztern Falle unter Kohlensäureentwicklung — ein voluminöses weisses Pulver nieder, welches $_a$Zinnoxydhydrat: $HO \cdot SnO_2$ ist. Es ist löslich in Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelsäure und Kalilauge, und gibt in salzsaurer Lösung mit überschüssigem salpetersaurem Silberoxyd einen weissen, in Ammoniak ganz auflöslichen Niederschlag ($AgCl$); die Auflösungen trüben sich beim Kochen nicht; es bildet mit den Basen die zinnsauren Salze (Stannate), von denen die der Alkalien im Wasser löslich und krystallisirbar sind, beim Erhitzen Krystallwasser abgeben und in metazinnsaure Salze übergehen, so z. B. das Kalisalz: $KaO \cdot SnO_2 + 4aq$. Das Zinnoxydhydrat verwandelt sich beim Kochen seiner Lösung mit Salpetersäure oder beim Stehen seiner salzsauren Lösung — im letztern Falle sehr allmälig — im Metazinnoxydhydrat, was auch geschieht, wenn eine alkalische Lösung der Luft ausgesetzt wird.

$_b$Zinnoxyd. Bei der Behandlung von metallischem Zinn mit mässig concentrirter Salpetersäure scheidet sich ein weisses Pulver ab, welches Zinnoxydhydrat: $Sn_5O_{10} + 10aq.$ ($= 5(SnO_2 + 2aq.)$) ist. Es ist unlöslich in Salpetersäure, löslich in Salzsäure, und wird aus dieser Lösung durch verdünnte Schwefelsäure ausgefällt; salpetersaures Silberoxyd erzeugt in der Lösung einen weissen Niederschlag ($AgCl$ und $Sn_5O_{10} + 10aq.$), der sich mit Zurücklassung von $_b$Zinnoxyd in Ammoniak löst. In Kalilauge ist dieses Oxydhydrat schwieriger löslich als das vorige; die Lösung trübt sich beim Kochen. Diese Säure bildet mit Basen die metazinnsauren Salze (Metastannate), von denen die der Alkalien löslich und krystallisirbar sind; wir erwähnen hier beispielsweise das Kalisalz: $KaO \cdot Sn_5O_{10} + aq.$ — Die Metastannate werden beim Glühen zersetzt, indem sich die Metazinnsäure von der Base trennt.

Anwendung findet das natürliche Zinnoxyd bei der hüttenmännischen Gewinnung des Zinnes, in der Glasfabrikation zur Erzeugung von Glasuren und als Polirmittel; es ist wegen seiner Unlöslichkeit nicht giftig.

## Zinnoxydulsalze.

Diese und die ihnen entsprechenden andern Zinnverbindungen sind theils farblos, theils gefärbt, wirken im hohen Grade giftig, und sind kräftige Reductionsmittel, verwandeln sich also begierig in Oxydsalze. Die löslichen werden durch fixe Alkalien weiss ($SnO \cdot HO$, löslich im überschüssigen Alkali), durch Ammoniak ebenso gefällt (der Niederschlag ist unlöslich in Ammoniak). Auch kohlensaure Alkalien präcipitiren weiss ($SnO \cdot HO$); Schwefelwasserstoff, wie auch Schwefelammonium schwarz ($SnS$), Jodkalium gelb ($SnJ$), gelbes Blutlaugensalz weiss, gelatinös ($Sn_2Cfy$), phosphorsaures Natron und Oxalsäure ebenso. Aus Quecksilber-, Silber- und Platinverbindungen scheiden diese Salze das Metall, aus Goldverbindungen ein purpurfarbenes Präcipitat aus (Goldpurpur des Cassius). Metallisches Zink scheidet aus den Lösungen das Zinn als sog. Zinnbaum aus. Mit Soda vor dem Löthrohre erhitzt werden die Zinnverbindungen überhaupt reducirt. 409.

## Zinnoxydsalze.

Sind farblos, wenn die Säure farblos war, röthen im neutralen Zustande Lackmus, wie diess auch die Zinnoxydulsalze thun, sind theils unzersetzt flüchtig, theils werden sie in der Hitze zersetzt. In Lösung werden sie durch ätzende und kohlensaure Alkalien weiss (Zinnoxydhydrat, löslich im Ueberschusse des Fällungsmittels), durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium ebenso (Schwefelzinn, löslich in Aetzkali, löslichen Schwefelmetallen und kochender concentrirter Salzsäure) gefällt. Zink scheidet aus neutralen Lösungen Zinnoxyd, aus stark sauern metallisches Zinn als schwammige Masse aus.

Vor dem Löthrohre wird aus den mit Soda gemengten Zinnoxydverbindungen metallisches Zinn ausgeschieden.

## Schwefelzinn.

Man kennt drei Verbindungen des Zinnes mit Schwefel, nämlich: 410.

Zinnsulphuret . . . . $SnS$
Zinnsesquisulphid . . . $Sn_2S_3$
Zinnsulphid . . . . . . $SnS_2$.

Die beiden erstern werden durch Zusammenschmelzen von Zinn und Schwefel in den entsprechenden Verhältnissen erhalten, sind aber von keiner besondern Wichtigkeit.

Zinnsulphid. Kommt in gelben, goldglänzenden Blättchen als Juden- oder mosaisches Gold, Musivgold, im Handel vor und wird in diesem Zustande erhalten, wenn man ein aus 12 Theilen Zinn und 6 Theilen Quecksilber bestehendes Amalgam mit 6 Theilen Salmiak und 7 Theilen Schwefel erhitzt, welche Operation im Sandbade in einem Kolben mit langem Halse vorzunehmen ist. Nach mehrstündigem Erhitzen findet man den grössten Theil des Judengoldes am Boden des Kolbens.

Hierbei verbinden sich Schwefel und Quecksilber zu Quecksilbersulphid, welches vom Zinn so zersetzt wird, dass Zinnsulphid entsteht und Quecksilber frei wird. Der Salmiak erleichtert die Zersetzung und erniedrigt durch seine Verflüchtigung die Temperatur. — Leitet man Schwefelwasserstoffgas und den Dampf von Zinnchlorid durch eine glühende Röhre, so setzt sich Judengold an den kältern Theilen in goldglänzenden Blättchen ab.

Das Zinnsulphid ist eine Sulphosäure und bildet mit elektropositiven Schwefelmetallen krystallisirbare Sulphosalze. Es kann auch erhalten werden durch Fällen einer Zinnoxyd- oder Zinnchloridlösung mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium, in welchem Falle es aber ein gelblich weisses Pulver darstellt. Es wird in schwacher Glühhitze zersetzt ($SnS_2 = SnS + S$), und löst sich in Königswasser und kochender Schwefelsäure.

## Chlorzinn.

411. Die bis jetzt bekannten Verbindungen von Zinn und Chlor sind:

| | |
|---|---|
| Zinnchlorür . . . | $SnCl$ |
| Zinnsesquichlorid . | $Sn_2Cl_3$ |
| Zinnchlorid . . . | $SnCl_2$. |

### Zinnchlorür.

Syn. Zinnprotochlorid, Zinnsalz, salzsaures Zinnoxydul, Einfach-Chlorzinn.

Eigenschaften. Wasserfrei eine weisse, durchscheinende, stark glänzende Masse, die krystallinischen Bruch zeigt, bei 250° C. zu einer ölartigen Flüssigkeit schmilzt, in höherer Temperatur theilweise zersetzt wird, an der Luft zerfliesst und wegen Aufnahme von Sauerstoff ein Oxychlorür abscheidet, in einer geringen Menge Wasser unverändert, in einer grössern dagegen unter Abscheidung von Oxychlorür löslich ist, welche Zersetzung indess durch Anwesenheit von Salzsäure verhindert wird.

Das krystallisirte Zinnchlorür: $SnCl + 2aq.$, welches im Handel als Zinnsalz vorkommt, bildet entweder grosse, glänzende, farblose, vierseitige Prismen oder Krystallnadeln, ist wie das wasserfreie von herbmetallischem Geschmacke und sehr giftig, bleibt im reinen Zustande an trockener Luft beständig, zerfliesst aber, sobald es Salzsäure enthält, kommt sonst mit dem wasserfreien Salze überein.

Das Zinnchlorür ist — wie die ihm correspondenten Zinnoxydulsalze überhaupt — ein kräftiges Reductionsmittel; es verbindet sich mit Zinnoxydul zu Oxychlorüren und mit Chlormetallen zu löslichen, krystallisirbaren Chlordoppelsalzen.

Darstellung. Das wasserfreie Chlorür wird entweder durch Destillation von Quecksilberchlorid mit Zinnfeile ($2HgCl + Sn = SnCl + Hg_2Cl$) oder dadurch erhalten, dass man über erhitzte Zinnfeile trockenes Salzsäuregas leitet ($Sn + HCl = SnCl + H$). Das krystallisirte Salz wird im Grossen durch Auflösen von überschüssigem metallischem Zinn in concentrirter kochender Salzsäure dargestellt. — Es erleidet als Zinnsalz

Anwendung in der Chemie als Reductionsmittel, Reagens, u. s. w., dann in der Färberei und Druckerei.

---

Zinnsesquichlorid wird durch Auflösen von Zinnsesquioxydul in Salzsäure erhalten, bildet eine farblose Flüssigkeit und dient zur Bereitung des reinen Goldpurpurs.

## Zinnchlorid.

Syn. Zinnperchlorid, salzsaures Zinnoxyd, Spiritus fumans Libavii, Zweifach-Chlorzinn. — 412.

Geschichte. Im 16. Jahrhunderte von Libavius entdeckt.

Eigenschaften. Farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit von 2,267 specifischem Gewichte, die bei 115° C. siedet und sich destilliren lässt, aus der Luft Feuchtigkeit anzieht und sich in farblose Nadeln von der Zusammensetzung: $SnCl_2 + 5aq.$ verwandelt, was auch geschieht, wenn man sie mit etwas Wasser vermischt (Butyrum Stanni). — Das Zinnchlorid gehört zu den heftigsten ätzenden Giften. — Es verbindet sich mit Metallchloriden, Ammoniak, Blausäure, Schwefelsäure, Stickoxyd, Phosphorwasserstoff und Aethern zu krystallisirbaren Verbindungen.

Die Verbindung mit Chlorammonium: $AmCl + SnCl_2$, welche durch Vermischen der concentrirten Lösung von Salmiak mit Zinnchlorid als weisses krystallinisches, aus kleinen Oktaëdern bestehendes Pulver erhalten wird, kommt im Handel unter dem Namen Pinksalz vor und wird in der Zeugdruckerei gebraucht.

Darstellung. Man erhält das wasserfreie Zinnchlorid entweder durch Behandlung von erhitzter Zinnfeile mit trockenem Chlorgase oder durch Destillation von 1 Theil Zinnfeile mit 5 Theilen Quecksilberchlorid ($Sn + 4HgCl = SnCl_2 + 2Hg_2Cl$), das wasserhaltige — wie solches in der Technik verwendet wird — durch Auflösen von Zinn in Königswasser oder durch Destillation von schwefelsaurem Zinnoxyd mit Kochsalz ($SnO_2 \cdot 2SO_3 + 2NaCl = SnCl_2 + 2NaO \,.\, SO_3$)).

Anwendung erleidet dieser Körper meist in der Färberei und Druckerei.

## Kalium-Zinnchlorid: $KaCl + SnCl_2$.

Krystallisirt in farblosen, luftbeständigen Oktaëdern, die in Wasser löslich sind, in der Hitze in ihre Bestandtheile zerfallen und erhalten werden, wenn man zinnsaures Kali in Salzsäure auflöst und die Füssigkeit verdampfen lässt.

---

Zinnjodür: SnJ. Erscheint in gelbrothen, nadelförmigen Krystallen, die in der Hitze schmelzen, zu einer krystallinischen rothen Masse beim Erkalten erstarren, und im Wasser löslich sind. Dieser Körper verbindet sich mit Jodmetallen zu krystallisirbaren Doppelsalzen und wird erhalten, wenn man zu einer heissen concentrirten Zinnchlorürlösung concentrirte Jodkaliumlösung setzt. Beim Erkalten scheidet sich das Salz in Krystallen aus.

Zinnjodid: $SnJ_2$. Erscheint in orangerothen glänzenden Nadeln, die sich sublimiren lassen.

---

## Metallurgie des Zinnes.

Das einzige zur Zinngewinnung verwendete Erz ist der Zinnstein. 413.
Er wird durch Pochen und Schlämmen von der Gangart befreit, mit Kohle vermengt und in Gebläseöfen der Reduction unterworfen. Das erhaltene Zinn wird umgeschmolzen und als Blockzinn in den Handel gebracht. Das zu sehr dünnen Blättern ausgeschlagene Zinn heisst Zinnfolie, Stanniol.

Fast chemisch rein ist das englische, das Banka- und Malakkazinn.

Das gefeilte Zinn, Limatura stanni, und das granulirte Zinn, Stannum granulatum (welches auf gleiche Weise wie das granulirte Zink erhalten wird), waren früher als Mittel gegen den Bandwurm sehr im Schwunge, sind aber — was für ihre Unwirksamkeit den treffendsten Beleg gibt — aus den meisten Pharmakopoeen ausgestrichen worden.

Kann metallisches Zinn anders als mechanisch wirken?

---

An mehreren Orten wurde schon der Giftigkeit der Zinnverbindungen Erwähnung gethan, hier nur noch die Bemerkung, dass bei Vergiftungen mit diesem Metalle Magnesiamilch, Milch und Eiweiss als die besten Antidota sich bewährt haben.

---

Von den Legirungen des Zinnes seien hier das Schnellloth, bestehend aus gleichen Theilen Zinn und Blei, das unächte Blattsilber, bestehend aus Zinn und Zink, und das Britanniametall, bestehend aus Zinn und Antimon, erwähnt. Von andern Legirungen war schon unter Kupfer die Rede.

---

## 31. Titan.

Ti = 25,2.

414. Geschichte. 1791 vom englischen Geistlichen Gregor entdeckt und von ihm Menachin genannt. 1794 wurde es von Klaproth im Rutil gefunden.

Vorkommen. Als Titansäure ($TiO_2$) im Rutil und Brookit, als Titanoxyd ($Ti_2O_3$) in Verbindung mit Eisenoxyd im Titaneisen, als Fluortitan ($TiFl_2$) in Verbindung mit Fluoreisen im Warwikit.

Eigenschaften. Dunkel graues, unter dem Polirstahle Metallglanz annehmendes Pulver, löslich in Säuren, verhält sich in chemischer Beziehung dem Zinne ähnlich, verbrennt an der Luft wie auch mit sauerstoffabgebenden Körpern erhitzt zu Titansäure, im letztern Falle mit grosser Heftigkeit, verbindet sich mit Chlor und einigen andern Körpern unter Feuererscheinung, zersetzt bei 100° C. das Wasser, und wird erhalten, wenn man Fluortitankalium mit Kalium im Platintiegel erhitzt. Bei der Behandlung mit Wasser bleibt das Titan als schweres Pulver zurück.

---

Titanoxydul: TiO, ist noch wenig gekannt.

Titanoxyd: $Ti_2O_3$, auch Titansesquioxyd genannt, ist wasserfrei ein schwarzes, als Hydrat ein schwarzblaues Pulver, welches leicht, besonders im Hydratzustande, an der Luft in Titansäure übergeht, sich in Schwefelsäure mit violetter Farbe auflöst, damit ein in zerfliesslichen, violetten Krystallen erscheinendes schwefelsaures Titanoxyd bildend, und wasserfrei erhalten wird, wenn man über glühende Titansäure trockenes Wasserstoffgas leitet. Das Hydrat entsteht, wenn Titansesquichlorid mit Ammoniakflüssigkeit präcipitirt wird.

Titansäure: $TiO_2$. Ist wasserfrei ein bräunliches, als Hydrat ein weisses, im Wasser unlösliches, in concentrirter Schwefelsäure lösliches Pulver, schmilzt vor dem Knallgasgebläse, verhält sich als schwache Base, dagegen als stärkere Säure. Man erhält sie wasserfrei, und zwar in Krystallen, wenn man den Dampf vom Titanchlorid und Wasserdämpfe durch eine glühende Röhre leitet, nicht krystallisirt durch Glühen der Hydrate.

In den Hydraten ist die Titansäure in zwei Modificationen enthalten. Das Hydrat der aTitansäure, gewöhnlich Titansäurehydrat: $3TiO_2 + 5HO$ genannt, scheidet sich aus der Lösung des titansauren Kali durch Salzsäure ab; es ist in Säuren löslich, gibt bei 140° C. Wasser ab und geht in das Hydrat der bTitansäure, Metatitansäurehydrat: $Ti_3O_6 + 3HO$ über, welches unlöslich in Säuren ist.

Als Beispiel von titansauren Salzen sei hier das titansaure Kali: $KaO \cdot TiO_2 + 4aq.$, von metatitansauren das metatitansaure Kali: $KaO \cdot Ti_3O_6 + 2aq.$ erwähnt.

---

Titansesquichlorid: $Ti_2Cl_3$. Erscheint in dunkelvioletten, stark glänzenden Blättchen, die sich im Wasser mit violetter Farbe lösen, an der Luft erhitzt Titansäure und flüchtiges Titanchlorid geben. 415.

Titanchlorid: $TiCl_2$. Farblose, an der Luft rauchende, bei 136° C. siedende Flüssigkeit, die aus der Luft Wasser aufnimmt und zu einer krystallinischen Masse von Chloridhydrat erstarrt, die sich im Wasser löst. Beim Kochen gibt die wässerige Lösung Titansäure und Salzsäure. — Das Titanchlorid geht mit Chlormetallen, Ammoniak, Phosphorwasserstoff und Blausäure interessante Verbindungen ein und wird erhalten, wenn man ein inniges Gemenge von Titansäure und Kohle im Chlorgasstrome erhitzt.

Titancyanür-Stickstofftitan: $TiCy + 3Ti_3N$ bildet die kupferfarbigen Würfel, die man sehr häufig in den Hochöfen findet, ist in hoher Temperatur flüchtig und kann künstlich durch längeres Schmelzen von wasserfreiem Blutlaugensalze mit Titansäure unter Abschluss der Luft erhalten werden.

---

Im Allgemeinen werden die Titanverbindungen vor dem Löthrohre dadurch erkannt, dass sie die Phosphorsalzperle in der innern Flamme violett färben; diese Farbe geht auf Zusatz von Eisen in eine blutrothe über.

---

## 32. Tantal.

Ta = 68,8.

Columbium. Ist wie das

## 33. Niobium.

Nb = ?

und das

## 34. Ilmenium.

Il = ?.

ein sehr seltenes Metall. — In den Tantaliten kommen diese drei Metalle vor.

---

## 35. Wolfram.

W = 92.

Syn. Scheelium, Tungsteinmetall. 416.

Geschichte. 1781 entdeckte Scheele im Tungstein eine eigenthümliche Säure, die Bergmann für eine Metallsäure hielt. Die Gebrüder

D'Elhuyart fanden die Säure im Wolframminerale, nannten sie Wolframsäure und stellten aus ihr das Metall dar.

Vorkommen. Das Wolfram findet sich in der Natur immer in Verbindung mit andern Körpern, so als wolframsaurer Kalk im Tungstein, als wolframsaures Eisen- und Manganoxydul im Wolfram.

Eigenschaften. Weissgraues, glänzendes, sprödes Metall von 17,6 specifischem Gewichte, ist sehr strengflüssig, luftbeständig, und verbrennt an der Luft bis zum Rothglühen erhitzt zu Wolframsäure. Es wird durch Reduction der Wolframsäure durch Wasserstoffgas oder durch Kohle in der Glühhitze erhalten.

---

Wolframoxyd: $WO_2$. Ist ein brauues oder kupferrothes krystallinisches Pulver, im trockenen Zustande luftbeständig, wird von Säuren nicht angegriffen, dagegen beim Erhitzen an der Luft oder bei der Behandlung mit Königswasser zu Wolframsäure oxydirt. Man erhält es durch Reduction der Wolframsäure im Wasserstoffstrome bei schwacher Rothglühhitze.

Wolframsäure: $WO_3$. Ein gelbes, in Wasser und in Säuren unlösliches Pulver, von 7,14 specifischem Gewichte, luftbeständig, vor dem Glühen in fixen Alkalien und Ammoniak leicht, nach dem Glühen in ersteren schwer, in letzterem nicht löslich, wird in der Hitze dunkelgelb, am Lichte grünlich, und bildet mit Basen die wolframsauren Salze, von denen gleich die Rede sein wird.

Man erhält diese Säure, wenn man 1 Theil gepulverten Wolframminerales mit 1 Theil Salpeter und 2 Theilen kohlensaurem Kali anhaltend in einem hessischen Tiegel schmilzt und den Rückstand nach dem Erkalten mit Wasser auszieht, welches wolframsaures Kali und das etwa gebildete mangansaure Kali aufnimmt, Manganoxyd und Eisenoxyd aber ungelöst zurücklässt. Die Flüssigkeit wird mit etwas Weingeist versetzt, hierdurch die Mangansäure reducirt und in sich abscheidendes Manganoxyd verwandelt, und man erhält eine farblose Flüssigkeit, die mit Salzsäure versetzt einen weissen Niederschlag gibt, der beim anhaltenden Kochen mit überschüssiger Salzsäure in Wolframsäure übergeht. Durch Glühen des wolframsauren Quecksilberoxyduls erhält man die Wolframsäure chemisch rein.

---

417. Die wolframsauren Salze der Alkalien sind löslich und krystallisirbar, die der übrigen Metalloxyde unlöslich; die löslichen geben mit Säuren Niederschläge von Wolframsäure, mit Quecksilberoxydulsalzen einen weissen Niederschlag (wolframsaures Quecksilberoxydul), mit Schwefelwasserstoff uud Schwefelammonium — jedoch nur bei Gegenwart einer freien Säure — einen schwarzen (Schwefelwolfram), mit Zinnchlorür einen gelben, der auf Zusatz einer starken Säure blau wird. Phosphorsalz wird durch Wolframverbindungen in der innern Löthrohrflamme blau gefärbt; durch Soda werden diese Verbindungen in der innern Flamme auf der Kohle unter Ausscheidung des Metalles reducirt.

Die wichtigsten wolframsauren Salze sind:

Wolframsaures Kali: $KaO \cdot WO_3 + 5aq$. Farblose sechsseitige Prismen, löslich in Wasser, reagiren alkalisch und werden durch viel Wasser in basisches und saures Salz zerlegt. Man kennt ausser dem neutralen auch das Salz: $3KaO \cdot 7WO_3 + 7aq$. und das Salz: $KaO \cdot 5WO_3 + 6aq$.

Wolframsaures Natron: $NaO \cdot WO_3 + 2aq$. Farblose rhombische Säulen, leicht im Wasser löslich. Ausserdem kennt man noch: $3NaO \cdot 7WO_3 + 14aq$. und $NaO \cdot WO_3 + WO_2 \cdot WO_3$ und $NaO \cdot 2WO_3 + 2aq$. Aehnlich verhält es sich mit dem Ammonsalze.

Wolframsaures Wolframoxyd (blaues Wolframoxyd): $WO_2 \cdot WO_3$. Blaues Pulver, welches entsteht, wenn man wolframsaures Ammon in einer Retorte unter Luftabschluss erhitzt. 418.

---

Schwefelwolfram. Die Schwefelverbindungen des Wolframs entsprechen den Sauerstoffverbindungen hinsichtlich der Zusammensetzung.

Wolframsulphuret: $WS_2$, ist ein schwarzes unter dem Polirstahle Metallglanz annehmendes Pulver.

Wolframsulphid: $WS_3$. Braunes Pulver, im heissen Wasser löslich, verhält sich als starke Sulphosäure und bildet mit elektropositiven Schwefelmetallen krystallisirbare Sulphosalze.

---

Wolframchlorid: $WCl_2$. Rothes, sublimirbares Pulver, welches durch Wasser zersetzt wird, und entsteht, wenn metallisches Wolfram mit Chlorgas zusammenkommt. Die Verbindung erfolgt unter Feuererscheinung.

Wolframsuperchlorid: $WCl_3$. Entsteht neben Chlorschwefel, wenn Schwefelwolfram im Chlorgase erhitzt wird. Dunkelrothe, durchsichtige Nadeln, schmelz- und sublimirbar, werden durch Wasser zersetzt.

Die beiden Chloride verbinden sich unter einander, und mit den Wolframoxyden zu Acichloriden.

---

## 36. Vanadium.

Va = 68,5.

Syn. Vanad. 419.

Geschichte. 1830 von Sefström in schwedischen Eisenerzen entdeckt.

Vorkommen. Es findet sich in einigen schwedischen Eisenerzen, im Rothbleierze von Ximapan, in Bohnerzen, indess überall spärlich.

Eigenschaften. Weisses, glänzendes, luftbeständiges Metall, zersetzt bei gewöhnlicher Temperatur Wasser nicht, entzündet sich bis zum Rothglühen an der Luft erhitzt und verbrennt zu Vanadiumoxyd. Es wirkt auf Schwefel-, Salz- und Flussspathsäure nicht, wird aber von Salpetersäure und Königswasser zu einer dunkelblauen Flüssigkeit aufgelöst.

Man erhält es am besten auf die Weise, dass man von in einer Kugelröhre befindlichem Vanadsuperchlorid Ammoniakgas absorbiren lässt, die entstandene Verbindung nun erhitzt und unterdessen immer Ammoniakgas einwirken lässt. Es erfolgt die Reduction unter Bildung und Entweichen von Salmiak; nach beendigter Operation findet man am Boden und den Wänden des Gefässes Vanadium.

---

Vanadiumsuboxyd: VaO. Schwarzes, metallglänzendes Pulver, leitet in compacten Massen die Elektrizität, geht an der Luft allmälig, erhitzt unter Feuererscheinung in Oxyd über, und wird erhalten, wenn man über glühende Vanadinsäure Wasserstoffgas leitet.

Vanadiumoxyd: $VaO_2$. Verbindet sich sowohl mit Säuren als mit Basen, ist unlöslich in Wasser, ist wasserfrei ein schwarzes, unschmelzbares, als Hydrat ein grauweisses Pulver, ist in Säuren und Alkalien löslich. — Man erhält es durch Erhitzen des Hydrates.

420. Die Vanadiumoxydsalze sind wasserfrei braun oder grün, wasserhaltig oder in Lösung blau, werden in der Hitze zersetzt, durch Alkalien grauweiss (Vanadiumoxydhydrat), durch Ammoniak braun, durch Kaliumeisencyanür gelb und durch Schwefelammonium schwarzbraun gefällt.

Vanadinsäure: $VaO_3$. Gelbes krystallinisches Pulver, schmilzt in der Hitze zu einer gelblich rothen, aus einem Aggregate von Krystallnadeln bestehenden Masse, ist in nur sehr geringer Menge im Wasser löslich, leicht löslich dagegen in Säuren und Alkalien, mit letztern die vanadinsauren Salze bildend. Sie wird durch reducirende Substanzen sehr leicht desoxydirt.

Man erhält diese Säure durch Erhitzen des vanadinsauren Ammons.

Die vanadinsauren Salze sind theils leicht, theils schwer löslich in Wasser, sind krystallisirbar und entweder farblos, oder gelb, oder gelbroth; werden durch Säuren zersetzt.

---

Vanadiumchlorid: $VaCl_2$ wurde im wasserfreien Zustande noch nicht erhalten, ist nur in wässriger Lösung, die eine blaue, unter Umständen eine braune Farbe besitzt, bekannt und wird erhalten, wenn man Vanadinsäure mit Salzsäure erhitzt. $VaO_3 + 3HCl = VaCl_2 + Cl + 3HO$.

Vanadiumsuperchlorid: $VaCl_3$. Farblose oder blassgelbe Flüssigkeit, die an der Luft verdunstet, Sauerstoff aufnimmt, Vanadinsäure absetzt und durch reducirende Mittel in Chorid verwandelt wird. — Man erhält das Superchlorid, wenn man über ein glühendes Gemenge von Vanadiumoxyd mit Kohle Chlorgas leitet.

---

Die Vanadiumverbindungen färben die Borax-, wie die Phosphorsalzperle, in der innern Löthrohrflamme gelb, in der äussern grün.

---

## 37. Molybdän.

Mo = 46.

421. Geschichte. 1778 wurde von Scheele die Molybdänsäure aus dem Wasserbleie (μολυβδαινα), 1782 das metallische Molybdän von Hjelm dargestellt.

Vorkommen. Findet sich nicht frei, sondern immer in Verbindung — aber spärlich — in der Natur. Der Molybdänglanz: $MoS_2$ und das Gelbbleierz: $PbO.MoO_3$ sind die häufigsten Molybdänerze.

Eigenschaften. Silberweisses, sehr strengflüssiges Metall, luftbeständig, geht an der Luft stark erhitzt unter Erglimmen in Molybdänsäure über, ist von 8,6 specifischem Gewichte, wird von Salzsäure, Schwefelsäure und Flussspathsäure nicht, dagegen leicht von Königswasser und schmelzendem Salpeter angegriffen. Von wenig Salpetersäure wird es in Oxyd, von überschüssiger in Molybdänsäure umgewandelt. — Das Molybdänmetall wird durch Reduction der Molybdänsäure mit Kohle bei heftiger Glühhitze erhalten.

---

Molybdänoxydul: MoO. In Säuren und Alkalien im wasserfreien Zustande unlösliches, schwarzes Pulver, als Hydrat leicht löslich in Säuren, und sich an der Luft schnell höher oxydirend. Das letztere erhält man

durch Fällen einer Molybdänchlorürlösung mit Ammoniak, das erstere durch Glühen des Hydrates im luftleeren Räume.

Molybdänoxyd: $MoO_2$. Wasserfrei ein dunkelbraunes, glänzendes Pulver, luftbeständig, verwandelt sich an der Luft erhitzt in Molybdänsäure, ist unlöslich in den meisten Säuren und in Alkalien, in geringem Maasse löslich in Schwefelsäure, wird von Salpetersäure in Molybdänsäure übergeführt. Das Hydrat hat die Farbe des Eisenrostes, ist im frisch gefällten Zustande etwas in Wasser löslich, leicht löslich in Säuren, mit diesen die Molybanoxydsalze bildend, die im wasserfreien Zustande schwarz, im wasserhaltigen roth, theils im Wasser löslich, theils unlöslich sind. Die Lösungen sind roth und werden wegen Oxydation an der Luft gebläuet.

Wasserfrei erhält man das Oxyd, wenn man über gelinde glühende Molybdansäure Wasserstoff leitet, als Hydrat durch Fällung des Chlorides mit Ammoniak.

Molybdänsäure: $MoO_3$. Weisse krystallinische, lockere Masse, luftbeständig, sublimirbar, schmilzt in der Rothglühhitze und erstarrt beim Erkalten zu einer lichtgelben krystallinischen Masse, ist im Wasser in sehr geringer Menge, in grösserer in Säuren und in noch grösserer in Alkalien löslich, büsst aber diese Eigenschaft durch Glühen ein. — Man erhält diese Säure rein durch Erhitzen des molybdänsauren Ammons unter Luftzutritt. Sonst wird sie aus dem Molybdänglanze oder dem Gelbbleierze gewonnen. Der Molybdänglanz wird so lange an der Luft geröstet bis schweflige Säure sich zu entwickeln aufhört; er ist hierbei in Molybdänsäure übergegangen. Man behandelt den Rückstand mit Ammoniak, bringt das entstandene molybdänsaure Ammon zum Krystallisiren und erhitzt die Krystalle unter Zutritt der Luft. Es bleibt Molybdänsäure zurück.

---

Molybdänsaure Salze. Diese sind meist farblos, nur jene sind 422.
gefärbt, wo die Base gefärbt war; die der Alkalien sind leicht, die der übrigen Metalloxyde schwer oder gar nicht löslich in Wasser, werden durch Säuren zersetzt, durch Salze der schweren Metalle meist aus ihren Lösungen gefällt, welche Niederschläge je nach dem Metallsalze verschieden gefärbt sind. Die mit einer starken Säure versetzten Lösungen dieser Salze werden durch metallisches Kupfer, Zink, u. dgl. reducirt und grün, blau oder braun gefärbt.

Die wichtigsten sind:

Molybdänsaures Ammon: $AmO.MoO_3$. Versetzt man eine Lösung von Molybdänsäure in concentrirter Ammoniakflüssigkeit mit Alkohol, so scheiden sich kleine farblose Prismen dieses neutralen Salzes aus. Beim schnellen Eindampfen einer überschüssiges Ammon enthaltenden ammoniakalischen Molybdänsäurelösung scheidet sich saures molybdänsaures Ammon: $AmO.2MoO_3$ als krystallinisches Pulver ab.

Beim Verdampfen einer ammoniakalischen Molybdänsäurelösung an der Luft schiessen grosse farblose sechsseitige Säulen an, die luftbeständig und nach der Formel: $AmO.2MoO_3 + AmO.3MoO_3 + 3aq.$ zusammengesetzt, also eine Verbindung des zweifach-sauren Salzes mit dem dreifach sauren sind. Die Auflösung dieser letztern Verbindung ist es, die man als Reagens auf Phosphorsäure verwendet; sie muss zu diesem Behufe farblos sein, mit Salpetersäure oder Salzsäure versetzt — bis sich der entstandene Niederschlag wieder aufgelöst hat — beim Kochen farblos bleiben; färbt sie sich gelb, so ist sie nicht brauchbar und enthält Phosphorsäure. — Die Darstellung wurde unter Molybdänsäure gelehrt.

Die Auflösung des molybdänsauren Ammons erzeugt in Lösungen

der ${}_{c}$Phosphorsäure oder der ${}_{c}$phosphorsauren Salze bei Gegenwart einer starken Säure einen citronengelben Niederschlag, der aus AmO, $MoO_3$, ${}^{c}PO_5$ und Wasser besteht, in Alkalien, Phosphorsäure und phosphorsauren Salzen löslich ist und unter keiner andern als der erwähnten Bedingung zu Stande kommt. Bei Spuren von Phosphorsäure entsteht eine gelbe Färbung der Flüssigkeit.

Molybdänsaures Bleioxyd: $PbO.MoO_3$. Kommt als Gelbbleierz in der Natur in gelben Krystallen vor, deren Grundform das Quadratoktaëder ist, stellt künstlich dargestellt ein weisses, im Wasser unlösliches Pulver dar und wird erhalten, wenn man die Lösung des molybdänsauren Ammons mit salpetersaurem Bleioxyd versetzt.

---

423. Die Schwefelverbindungen des Molybdän sind:

Molybdänbisulphuret . . . $MoS_2$
Molybdäntersulphuret . . $MoS_3$
Molybdäntetrasulphuret . . $MoS_4$.

Das erstere findet sich natürlich als Molybdänglanz, kann künstlich durch Erhitzen der übrigen Schwefelmolybdänverbindungen unter Abschluss der Luft erhalten werden, ist dann ein schwarzes Pulver, welches beim Erhitzen an der Luft, so wie bei der Behandlung mit concentrirter Salpetersäure in Molybdänsäure übergeht, und sich in concentrirter Schwefelsäure unter Entwicklung von schwefliger Säure zu einer blauen Flüssigkeit löst.

Das Tersulphuret ist eine Sulphosäure, bildet in Verbindung mit Sulphobasen die nach der allgemeinen Formel $RS.MoS_3$ zusammengesetzten Sulphomolybdate, wird erhalten, wenn man in die Auflösung eines molybdänsauren Salzes Schwefelwasserstoffgas leitet ($AmO . MoO_3 + 4HS = AmS.MoS_3 + 4HO$) und das entstandene Sulphomolybdat durch Salzsäure oder irgend eine andere starke Säure zersetzt ($AmS . MoS_3 + HCl = AmCl + HS + MoS_3$). Ist ein schwarzes, im Wasser unlösliches Pulver.

Das Tetrasulphuret ist ein braunes Pulver, in Stücken grau, metallglänzend.

---

424. Von Verbindungen des Chlors mit Molybdän sind bekannt:

Molybdänchlorür . . . . . MoCl
Molybdänchlorid . . . . . $MoCl_2$.

Das erstere ist ein ziegelrother, krystallinischer, sublimirbarer Körper, der erhalten wird, wenn man über glühendes Molybdänmetall Molybdänchloriddampf streichen lässt; das letztere ist ein flüchtiger, im Aeussern dem Jod ähnlicher, sublimirbarer Körper, der an der Luft raucht und zerfliesst, sich im Wasser mit Heftigkeit und unter Farbenwechsel auflöst, und erhalten wird, wenn man über glühendes Molybdänmetall Chlorgas leitet.

---

Die Molybdänverbindungen färben in der innern Löthrohrflamme die Phosphorsalzperle grün, die Boraxperle braunroth. Auf der Kohle mit Soda vermengt vor dem Löthrohre erhitzt geben sie metallisches Molybdän.

---

## 38. **Wismuth.**

Bi = 212,8.

Syn. Bismuthum, Marcasita. 425.

Geschichte. Wird zuerst bei Basilius Valentinus aufgeführt, Paracelsus und Agricola beschäftigten sich damit, Bergmann und Berzelius untersuchten es genauer.

Vorkommen. Kommt im Ur- und Uebergangsgebirge, und zwar meist gediegen, selten vererzt vor. Die wichtigsten Erze sind der Wismuthocher ($BiO_3$) und der Wismuthglanz ($BiS_3$).

Eigenschaften. Das reine Wismuth ist ein grau weisses, etwas ins Röthliche spielendes Metall von 9,7 specifischem Gewichte, starkem Glanze, bleibt unter gewöhnlichen Verhältnissen an der Luft unverändert, hat bedeutende Härte und Sprödigkeit und ist pulverisirbar; es zeigt sehr grosse Neigung zum Krystallisiren, kann durch Schmelzen, Erkaltenlassen, Durchstossen der erkalteten Oberfläche und Ausgiessen des flüssigen Inhalts in sehr schönen, grossen Rhomboëdern krystallisirt erhalten werden, kommt im Handel gewöhnlich in Kuchen vor, die grossblätterig krystallinischen Bruch zeigen.

Das Wismuth wird von Wasser nicht angegriffen, indess wird letzteres in der Glühhitze durch Wismuth zerlegt; es schmilzt bei 264° C., verbrennt bis zum Rothglühen an der Luft erhitzt zu gelbem Wismuthoxyd; es ist in der Weissglühhitze flüchtig.

Salpetersäure löst dieses Metall leicht und mit Heftigkeit zu salpetersaurem Wismuthoxyd auf, Schwefelsäure, Salzsäure und Königswasser greifen es auch im concentrirten Zustande und in der Hitze nur träge an. $Bi + 4NO_5 = BiO_3 \cdot 3NO_5 + NO_2$. — $Bi + 6SO_3 = BiO_3 \cdot 3SO_3 + 3SO_2$.

Mit andern Metallen bildet das Wismuth leichtflüssige Legirungen, mit Quecksilber Amalgame, die leichtflüssiger sind als Quecksilber.

Die Wismuthverbindungen sind sämmtlich in grösserer Dose giftig, sie gehören in die Categorie der ätzenden Metallgifte. Die besten Gegenmittel bei Vergiftungen mit diesen Körpern sind — nachdem wie bei allen andern Giften die Substanz zum grossen Theile aus dem Magen geschafft ist — Eiweisslösungen, Milch und schleimige Mittel.

Verunreiniget findet sich das Wismuth mit Eisen, Kupfer, Blei und Arsen, die in der salpetersauren Lösung leicht auf die bekannte Weise nachgewiesen werden können.

Darstellung. Chemisch reines Wismuth erhält man durch Reduction des reinen Wismuthoxydes mit Kohle. — Das käufliche Wismuth kann entweder durch Schmelzen mit Salpeter oder mit kohlensaurem Natron und Schwefel gereiniget werden. Bei diesem Processe werden die fremden Metalle oxydirt und gehen in die Schlacke, während am Boden des Tiegels reines Wismuth zurückbleibt. 426.

### Metallurgie des Wismuths.

Im Grossen wird das Wismuth durch den sogenannten Saigerungsprocess gewonnen. Zu diesem Behufe wird das gediegene Wismuth in schräge liegenden eisernen Cylindern in eigens dazu bestimmten Oefen erhitzt; das Wismuth schmilzt von der zurückbleibenden Gangart ab, läuft in untergestellte Gefässe und wird schlüsslich umgeschmolzen.

Will man das Metall aus dem Wismuthglanze darstellen, so muss selber geröstet und dann mit Kohle ausgeschmolzen werden. Die Erklärung des im letztern Falle statthabenden Vorganges kann sich jeder Leser sehr leicht selbst geben.

Anwendung findet dieses Metall in der Chemie und Pharmacie zur Darstellung von Präparaten, in der Technik zur Erzeugung der Wismuthlegirungen, deren man sich als Letternmetall, als Abklatschemittel bei Holzschnitten, Büsten, Münzen, u. dgl. als Schnellloth, als Sicherheitsmittel zum Dampfverschlusse, u. s. w. bedient.

---

427. Sauerstoff verbindet sich mit Wismuth zu:

Wismuthoxydul . . . . $BiO_2$
Wismuthoxyd . . . . . $BiO_3$
Wismuthsäure . . . . . $BiO_5$.

Wismuthoxydul. Im wasserfreien Zustande ein hellgraues, krystallinisches Pulver, welches an der Luft nicht verändert, durch starke Säuren in Wismuthoxyd und Wismuth zerlegt wird; als Hydrat ein schwarzgraues, krystallinisches Pulver, das an der Luft allmälig, im feuchten Zustande schnell in Oxyd übergeht, sich sonst wie das wasserfreie verhält. Beim Erhitzen an der Luft geht Wismuthoxydul unter der Erscheinung des Verglimmens in Oxyd über.

Wismuthoxyd. Natürlich als Wismuthocher.

Eigenschaften. Künstlich dargestellt ein schweres, strohgelbes, geruch- und geschmackloses, im Wasser unlösliches Pulver, welches sich in Säuren löst, damit die Wismuthoxydsalze bildet, in der Rothglühhitze zu einem Glase schmilzt, das in der Kälte krystallinisch erstarrt. Das schmelzende Oxyd durchdringt die Schmelzgefässe, weil es sich mit deren Kieselsäure verbindet; es wird glühend durch Wasserstoff und durch Kohle reducirt.

Darstellung. Wasserfrei erhält man dieses Oxyd durch Glühen des basisch-salpetersauren Salzes oder des Hydrates, im Hydratzustande, als $BiO_3 \cdot HO$, wo es ein weisses Pulver darstellt, durch Fällen einer salpetersauren Wismuthoxydlösung mit Aetzkalilauge. Kocht man das Hydrat mit Kalilauge, so geht es des Wassers verlustig und es scheidet sich Oxyd als gelbes krystallinisches Pulver aus.

Wismuthsäure. Rothes, in Wasser unlösliches Pulver, welches in der Hitze Sauerstoff abgibt, mit Basen die wismuthsauren Salze bildet, und durch Salpetersäure zersetzt wird, indem Verbindungen des Wismuthoxydes mit der Wismuthsäure entstehen.

Man erhält die Säure durch Einleiten von Chlor in heisse Kalilauge, worin sich Wismuthoxydhydrat suspendirt befindet. Letzteres geht hierbei in ein schweres braunes Pulver von der Zusammensetzung: $KaO \cdot BiO_5 + HO \cdot BiO_5$ über, dem man durch Digestion mit kalter verdünnter Salpetersäure und Waschen mit heissem Wasser Kali entziehen kann; es bleibt Wismuthoxydhydrat: $HO . BiO_5$ zurück.

Die Entstehung der Verbindung $KaO . BiO_5 + HO . BiO_5$ ergibt sich aus der Gleichung: $2(HO . BiO_3) + 5(KaO . HO) + 4Cl = (KaO . BiO_5 + HO . BiO_5) + 4KaCl + 6HO$.

---

## Wismuthoxydsalze.

428. Die Wismuthoxydsalze werden durch die Hitze zersetzt, sind meist unlöslich in Wasser, und bei farbloser Säure ungefärbt. Die löslichen reagiren im neutralen Zustande sauer, werden durch viel Wasser unter Abscheidung basischer Salze zersetzt. Ihre Lösungen werden durch ätzende Alkalien weiss ($BiO_3 \cdot HO$), ebenso durch kohlensaure ge-

fällt ($BiO_3 \cdot CO_2$); Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium erzeugen einen schwarzen ($BiS_3$), durch Salpetersäure zersetzbaren, chromsaures Kali einen gelben ($BiO_3 \cdot CrO_3$), gelbes Blutlaugensalz einen weissen (Ferrocyanwismuth), rothes einen braunen Niederschlag (Ferridcyanwismuth).

Mit Soda gemengt auf der Kohle der Einwirkung der innern Löthrohrflamme ausgesetzt, wird aus den Wismuthverbindungen Wismuthmetall in Kügelchen ausgeschieden und die Kohle beschlägt sich vom entstandenen Wismuthoxyde gelb.

Die wichtigsten Wismuthoxydsalze sind:

### Neutrales salpetersaures Wismuthoxyd.

Krystallisirt: $BiO_3 . 3NO_5 + 9aq.$

Eigenschaften. Grosse, farblose, sechsseitige Säulen, geruchlos, stark ätzend metallischen Geschmackes, sehr giftig, schmelzen bei gelinder Erhitzung in ihrem Krystallwasser, verlieren dieses bei 80° C. ganz, geben in stärkerer Hitze Salpetersäure ab, es bleibt basisches Salz zurück, das erst in höherer Temperatur zersetzt wird. Das neutrale salpetersaure Wismuthoxyd ist in einer kleinen Menge Wassers löslich — bei Gegenwart freier Salpetersäure auch in einer etwas grössern — mit einer grössern Menge versetzt lässt die Lösung basisches Salz fallen.

Darstellung. Man erhält diese Verbindung, wenn man gereinigtes Wismuthmetall in Salpetersäure löst und die Flüssigkeit abdampft.

Findet Anwendung zur Darstellung des folgenden Salzes.

### Basisch-salpetersaures Wismuthoxyd.

Syn. Magisterium bismuthi, Bismuthum subnitricum, B. hydrico- 429.
nitricum, B. nitricum praecipitatum, Subnitras bismuthicus, Wismuthkalk, Wismuthweiss, spanisches Weiss, Wismuthniederschlag.

Das nach der Pharm. boruss. bereitete Magisterium bismuthi hat die Zusammensetzung: $6BiO_3 . 5NO_5 + 9aq.$, das nach der Pharm. austr. dargestellte die Zusammensetzung: $BiO_3 . NO_5 + 2aq.$

Eigenschaften. Das basisch-salpetersaure Wismuthoxyd ist ein lockeres weisses, aus kleinen krystallinischen Schuppen bestehendes Pulver, geruch- und geschmacklos, im Wasser fast unlöslich, geht bei der Behandlung mit grössern Wassermengen in noch mehr basische Salze über, röthet befeuchtet Lackmuspapier, ist luftbeständig, wird am Lichte, so wie durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases geschwärzt, von Salpetersäure zu neutralem Salze aufgelöst, von Alkalien unter Zurücklassung des Wismuthoxydhydrates zersetzt; stark erhitzt gibt es Wasser und Salpetersäure aus und es bleibt wasserfreies Wismuthoxyd im Rückstande.

Neben den basischen Salzen von der oben angeführten Zusammensetzung sind noch einige andere bekannt, so das Salz $5BiO_3 . 3NO_5 + 8aq.$, dann $4BiO_3 . 3NO_5 + 9aq.$; das erstere entsteht bei Behandlung der Verbindung $BiO_3 . NO_5 + 2aq.$, das letztere bei Behandlung von $6BiO_3 . 5NO_5 + 9aq.$ mit grossen Wassermengen.

Bei 110° C. lässt die Verbindung $BiO_3 . NO_5 + 2aq.$ ein Aequivalent Wasser fahren und es bleibt das Salz $BiO_3 . NO_5 + aq.$ zurück.

Das Magisterium bismuthi bewirkt in grossen Dosen einverleibt Gastroenteritis mit allen ihren Erscheinungen und Folgen, Convulsionen und Delirien, in kleinen Gaben gehört es zu den antispasmodischen, örtlich etwas adstringirenden Mitteln; längere Zeit in kleinen Dosen fortgebraucht

erzeugt es chronische Metallintoxikation; es soll in den Harn übergehen und die Exkremente grauschwarz färben.

Als Antidota bei Vergiftungen damit sind anzuempfehlen: Magnesia, ein feuchtes Gemenge von Eisenfeile mit Schwefel, Eiweisslösungen, Milch und schleimige Mittel.

Verunreinigt findet man dieses Präparat mit Arsen- und Bleiverbindungen und erdigen Beimengungen; die beiden erstern können durch die bekannten Reagentien, die letztern dadurch nachgewiesen werden, dass das zu prüfende Magisterium auf der Kohle vor dem Löthrohre unvollständig reducirt wird.

Darstellung. Nach der Pharm. boruss. werden ℥jv krystallisirten salpetersauren Wismuthoxydes mit ℥xvi destillirtem Wasser zerrieben, die Flüssigkeit in ℔vii destillirten kochenden Wassers gegossen, gut umgerührt, der Niederschlag am Filter gesammelt, mit wenig Wasser gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Die Pharm. austr. lässt die aus ℥jj Wismuth bereitete salpetersaure Wismuthoxydlösung mit ℔xii destillirtem Wasser mischen, den Niederschlag mit einer geringen Menge Wasser waschen und bei gelinder Wärme trocknen. In beiden Fällen ist das Trocknen an dunkeln Orten vorzunehmen und das Präparat in vor dem Lichtzutritte geschützten Gefässen aufzubewahren.

Anwendung. In der Medicin innerlich bei Cardialgien, überhaupt einigen Nervenkrankheiten, bei chronischer Darmhelkose, chronischer Enteritis, u. dgl., äusserlich bei Herpes und einigen andern Hautleiden, namentlich, wenn sie in Form von Geschwüren auftreten.

---

## Wismuthchlorid: $BiCl_3$.

430. Weisse, destillirbare, an der Luft zerfliessliche, bei gelinder Wärme schmelzende Masse, die ätzend giftig ist, mit Wasser eine in zerfliesslichen Krystallen von der Formel: $BiCl_3 + 2aq.$ erscheinende Verbindung eingeht, sich in Weingeist löst und durch eine grössere Menge Wasser zersetzt wird, wobei sich basisches Chlorid: $BiCl_3 . 2BiO_3$ als weisses krystallinisches Pulver ausscheidet. — $3BiCl_3 + 6HO = BiCl_3 . 2BiO_3 + 6HCl$.

Wird erhalten, wenn man Quecksilberchlorid mit gepulvertem Wismuthmetall destillirt; denn: $6HgCl + Bi = BiCl_3 + 3Hg_2Cl$.

Mit den Chloralkalimetallen geht das Wismuthchlorid krystallisirbare Doppelverbindungen ein.

---

## Wismuthjodid: $BiJ_3$.

Braunrothe, schwach metallglänzende, nach dem Sublimiren scharlachrothe krystallinische Masse, die durch vieles Wasser in rothes Wismuthoxydjodid: $2BiO_3 . BiJ_3$ verwandelt wird. Verbindet sich mit Jodmetallen zu krystallisirbaren Verbindungen und wird durch direkte Vereinigung von Wismuth mit Jod erhalten.

---

## Wismuthsulphid: $BiS_3$.

Natürlich als Wismuthglanz. Wird durch Zusammenschmelzen von Wismuthmetall und Schwefel oder durch Fällen der Lösung eines Wismuthoxydsalzes mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium als schwarzes, luftbeständiges, in verdünnten Säuren unlösliches Pulver erhalten.

---

## 39. Antimon.

$Sb = 129$.

Syn. Antimonium, Stibium, Regulus antimonii, Spiessglanz, Spiess- 431.
glanzkönig.

Geschichte. Dieses Metall, welches in der Alchymie eine so grosse Rolle spielte, wurde im 15. Jahrhunderte von Basilius Valentinus aus dem Schwefelspiessglanze abgeschieden und beschrieben.

Vorkommen. Kommt an einigen Orten gediegen vor, meist aber in Erzen, von denen die wichtigsten sind: Grauspiessglanzerz: $SbS_3$, Weissspiessglanzerz: $SbO_3$, Rothspiessglanzerz: $2SbS_3 . SbO_3$, Kupferantimonerz: $Cu_2S . SbS_3$, Spiessglanzocher: $SbO_5$ und Sprögplaserz: $SbS_3 . 6AgS$.

Eigenschaften. Das reine Antimonmetall ist silberweiss, mit einem Stiche ins Bläuliche, zeigt grossen Glanz und blättrig-krystallinische Structur, ist von 6,70 specifischem Gewichte, an trockner Luft und im luftfreien Wasser beständig, hat grosse Neigung zu krystallisiren; die Grundform der Krystalle ist das Rhomboëder. Es ist spröde, leicht pulverisirbar, schmilzt bei 425° C., verdampft in der Weissglühhitze und lässt sich im Wasserstoffstrome sublimiren; an der Luft erhitzt fängt es Feuer und verbrennt mit weisser Flamme zu Antimonoxyd, welches sich in Gestalt silberglänzender Blumen an den kälteren Theilen des Tiegels absetzt (Flores antimonii argentei). Lässt man geschmolzenes Antimon erkalten, so zeigt sich auf dessen Oberfläche eine sternförmige Figur (Regulus antimonii stellatus).

Beim Reiben zwischen den Fingern nehmen diese einen unangenehmen Geruch an.

Wird Antimon mit Salpetersäure behandelt, so entsteht Antimonsäure ($SbO_5$), die als weisses in Salpetersäure unlösliches Pulver sich abscheidet, Schwefel- und Salzsäure wirken bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein, beim Erhitzen löset erstere das Antimon zu schwefelsaurem Antimonoxyd ($Sb + 6SO_3 = SbO_3 \cdot 3SO_3 + 3SO_2$), letztere das feingepulverte Metall zu Antimonchlorid ($Sb + 3HCl = SbCl_3 + 3H$); im Königswasser ist Antimon leicht zu Antimonchlorid löslich.

Es verbindet sich mit Chlor, Jod, Phosphor, Schwefel, u. dgl. unter Feuererscheinung. — Seine sämmtlichen Verbindungen sind in grösseren Dosen giftig.

Verunreiniget findet sich das Antimon oft mit Arsen, Schwefel, Eisen, Blei, Kupfer, u. A. m., was alles sich auf bekannte Art in der bei Behandlung des Antimons mit Salpetersäure entstandenen Flüssigkeit, die kein Antimon enthält, da sich dieses als Antimonsäure ausscheidet, nachweisen lässt.

Darstellung. Man erhält das reine Antimon durch Reduction des 432.
reinen Antimonoxydes mit Kohle.

### Metallurgie des Antimons.

Der im Handel vorkommende Spiessglanzkönig wird im Grossen durch Zusammenschmelzen von Schwefelantimon mit Eisen, oder durch Rösten des Schwefelantimons und Reduction des entstandenen Antimonoxyd enthaltenden Körpers mit Kohle erhalten. Im erstern Falle verbindet sich das Eisen mit dem Schwefel, und Antimon wird frei, das sich am Boden des Tiegels absetzt. Nach dem Erkalten kann der Regulus von dem darüber befindlichen Schwefeleisen mechanisch getrennt werden. Das so erhaltene Antimon enthält Spuren von Eisen (Regulus antimonii martialis). In früherer

Zeit, reducirte man auch das Antimon durch Zinn (R. antim. jovialis), durch Silber (R. antim. lunaris) und durch ein Gemenge von Weinstein und Salpeter (R. antim. simplex).

Anwendung. In der Chemie und Pharmacie zur Darstellung der Antimonverbindungen, in der Technik meist zu Legirungen. In der Heilkunde bediente man sich ehedem der sogenannten Brechbecher; diese waren aus Antimonmetall gegossen und wurden mit Wein gefüllt, den man darin einige Zeit stehen liess. Hierbei wird ein kleiner Theil des Antimon oxydirt, das Oxyd löst sich in der Säure des Weines auf, und so erklärt sich die emetische Wirkung eines derartigen Weines.

---

433. Die genau gekannten Sauerstoffverbindungen des Antimons sind:

Antimonoxyd . . . . $SbO_3$
Antimonsäure . . . . $SbO_5$.

## Antimonoxyd.

Syn. Antimonium vel Stibium oxydatum, Oxydum stibii, Spiessglanzoxyd, Spiessglanzkalk.

Geschichte. Schon Basilius Valentinus kennt dieses Präparat.

Vorkommen. In der Natur als Weissspiessglanzerz.

Eigenschaften. Reines Antimonoxyd stellt ein weisses, fein krystallinisches, luftbeständiges, in Wasser unlösliches Pulver dar, welches sublimirbar ist, beim Erhitzen gelb wird, in der Rothglühhitze schmilzt und beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt, dimorph ist, nämlich in Prismen und Oktaëdern auftritt. Wird Antimonoxyd bei Luftzutritt erhitzt, so nimmt es Sauerstoff auf und geht in antimonsaures Antimonoxyd über. Es ist löslich in Salpetersäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Königswasser, Weinsteinsäure, in Kali- und Natronlauge, verhält sich den Säuren gegenüber als Base, den starken Basen gegenüber als schwache Säure. Beim Schmelzen mit ätzenden Alkalien unter Zutritt der Luft, geht das Antimonoxyd in Antimonsäure über; es wird durch Kohle, so wie durch Wasserstoff in der Glühhitze zerlegt.

Pharmakodynamisch gehört dieser Körper zu den alterirenden und diaphoretischen, in grössern Dosen zu den Brechmitteln.

Die am meisten in Betracht kommende Verunreinigung ist die mit arseniger Säure, deren Entdeckung nach dem früher Angeführten leicht ist.

Darstellung. Die österreichische und preussische Pharmakopoe schreiben vor flüssiges Antimonchlorid — erhalten durch Behandlung des Schwefelantimons mit Salzsäure — mit einer grossen Menge Wasser zu versetzen, das niederfallende weisse, aus Antimonoxyd und Antimonchlorid bestehende Pulver am Filter so lange mit Wasser auszuwaschen als die ablaufende Flüssigkeit noch sauer reagirt, die Masse mit einer verdünnten Lösung von einfach-kohlensaurem Natron einige Stunden zu digeriren, zu sammeln, zu waschen und in gelinder Wärme zu trocknen.

Dass dieses Verfahren dahin abzielt das im Algarothpulver — so heisst die Verbindung des Antimonoxydes mit Antimonchlorid — enthaltene Chlorid in Oxyd umzuwandeln sieht Jedermann ein; natürlich muss hierbei Kohlensäure entweichen und Chlorid und Natron ihre Bestandtheile austauschen. ($SbCl_3 + 3(NaO \cdot CO_2) = SbO_3 + 3NaCl + 3CO_2$).

Sehr rein kann das Antimonoxyd auch erhalten werden, wenn man das frisch gefällte und ausgewaschene Algarothpulver (erhalten aus destillirtem Antimonchlorid) in überschüssiger Aetzkalilauge löst und die Flüssigkeit mit einer genau getroffenen Menge Salzsäure versetzt, den ent-

standenen Niederschlag auswäscht und trocknet. In diesem Falle lsl es frei von Eisenoxyd und von den Oxyden anderer das Antimon verunreinigender Metalle.

Anwendung. Zur Darstellung des Brechweinsteins, unrein auch in der Glasfabrikation; in der Medicin innerlich als Alterans und Diaphoreticum.

---

## Antimonsäure.

434. Wasserfrei ein gelbes, in Wasser und Salpetersäure unlösliches, in Kalilauge und Salzsäure lösliches Pulver, verliert beim Erhitzen Sauerstoff und es bleibt antimonsaures Antimonoxyd zurück ($2SbO_5 = SbO_3 \cdot SbO_5 + 2O$).

Mit Basen bildet diese Säure die antimonsauren Salze.

Es sind zwei Hydrate der Antimonsäure bekannt, deren jedes die Säure in einer andern Modifikation enthält. Das eine: $SbO_5 \cdot 5HO$ nennt man das Hydrat der Antimonsäure oder der $_a$Antimonsäure, das andere: $SbO_5 \cdot 4HO$ das der Metaantimonsäure oder $_b$Antimonsäure. Das letztere unterscheidet sich von dem erstern durch seine Löslichkeit in Ammoniak und in einer sehr grossen Menge kalten Wassers; das erstere ist das Hydrat einer einbasischen, das letztere das einer zweibasischen Säure.

Im Allgemeinen stellen diese Hydrate weisse Pulver dar, die in der Hitze Wasser abgeben, in den übrigen Eigenschaften mit der wasserfreien Säure so ziemlich übereinkommen.

Man erhält die wasserfreie Antimonsäure durch Behandlung von pulverisirtem Antimonmetall mit concentrirter, im Ueberschusse angewendeter Salpetersäure, Eindampfen bis zur Trockniss und so langes Erhitzen des Rückstandes, bis sämmtliche Salpetersäure entfernt ist, was aber bestens unter Luftabschluss zu geschehen hat.

Das Antimonsäurehydrat resultirt aus der Präcipitation des neutralen antimonsauren Kalis mit Salpetersäure, das Hydrat der Metaantimonsäure aus der Behandlung des Antimonhyperchlorids mit Wasser. ($SbCl_5 + 9HO = SbO_5 \cdot 4HO + 5HCl$).

---

## Antimonsaures Antimonoxyd: $SbO_3 \cdot SbO_5$.

Wurde früher für eine eigene Oxydationsstufe des Antimons gehalten und antimonige Säure: $SbO_4$ ($SbO_3 \cdot SbO_5 = 2SbO_4$) genannt. Ist ein weisses, luftbeständiges fast unschmelzbares Pulver, wird durch Glühen nicht verändert und entsteht, wenn Antimonoxyd oder Antimonsäure an der Luft erhitzt werden.

---

## Antimonoxydsalze.

435. Diese sind mit Ausnahme des Kali- und Ammonsalzes im Wasser unlöslich, werden in der Hitze entweder zersetzt oder verflüchtigen sich unverändert, reagiren im neutralen Zustande — so sie löslich sind — sauer und lassen auf Zusatz von Säuren Antimonoxyd fallen. Die Lösungen der Antimonoxyd- nnd der ihnen entsprechenden Haloïdsalze werden durch kohlensaure und ätzende Alkalien erst nach einiger Zeit, die Brechweinsteinlösung (weinsaure Antimonoxyd-Kalilösung) alsogleich weiss gefällt ($SbO_3$, löslich in überschüssiger Kalilauge), Schwefelwasser-

stoff und Schwefelammonium erzeugen einen orangerothen Niederschlag ($SbS_3$, löslich in ätzenden und Schwefelalkalien, unlöslich in Säuren bei gewöhnlicher Temperatur), Eisen und Zink scheiden aus Lösungen, die keine freie Salpetersäure enthalten metallisches Antimon als schwarzes Pulver aus.

Im Marsh'schen Apparate ebenso wie Arsenverbindungen behandelt geben die Antimonverbindungen einen Metallspiegel, der von dem durch Arsen erzeugten leicht auf die bei Arsen angegebene Weise unterschieden werden kann.

Mit Ausnahme des Brechweinsteins, dessen Betrachtung wir im organischen Theile dieses Werkes vornehmen werden, haben die Antimonoxydsalze bis jetzt noch wenig das praktische Interesse erregt.

---

## Antimonsaure Salze.

436. Antimonsaures Kali: $KaO \cdot SbO_5$. Wird erhalten, wenn man 1 Theil Antimon mit 4 Theilen Salpeter verpufft, den weissen Rückstand mit Wasser behandelt, welches das entstandene salpetrigsaure, wie das freie Kali aufnimmt und neutrales antimonsanres Kali als weisses unlösliches Pulver zurücklässt. Wird letzteres längere Zeit mit Wasser gekocht, so löst es sich langsam auf und beim fortgesetzten Eindampfen der Flüssigkeit bleibt lösliches neutrales antimonsaures Kali: $KaO \cdot SbO_5 + 5aq.$ als gummiartige Masse zurück.

Leitet man in die Lösung des letzterwähnten Salzes Kohlensäure, so fällt doppelt antimonsaures Kali: $KaO \cdot 2SbO_5 + 6aq.$ heraus.

Metaantimonsaures Kali: $2KaO \cdot SbO_5$. Bildet kleine warzenförmige Krystalle, die an der Luft zerfliessen und durch Wasser zersetzt werden; man erhält dieses Salz durch längeres Schmelzen der Antimonsäure mit Aetzkali (was im Silbertiegel vorgenommen werden muss, da Platintiegel durch schmelzende Alkalien stark angegriffen werden). Kocht man diese Verbindung längere Zeit mit Wasser, so zerfällt sie in das lösliche antimonsaure Kali und in Kali. Wird die Verbindung $2KaO \cdot SbO_5$ mit kaltem Wasser behandelt, so entsteht saures metaantimonsaures Kali: $KaO \cdot HO \cdot SbO_5 + 6aq.$, dessen wässerige Lösung als Reagens auf Natronsalze Anwendung erleidet. Gedachte Lösung zersetzt sich nach längerem Stehen, indem das saure metaantimonsaure Kali in lösliches antimonsaures übergeht.

Die als Reagens in Verwendung kommende Flüssigkeit wird am zweckmässigsten dargestellt, wie folgt: Den durch Verpuffen von 1 Theil Antimon mit 4 Theilen Salpeter erhaltenen Rückstand wäscht man mit kaltem Wasser aus und kocht die zurückbleibende Masse mit etwa 10 bis 12 Theilen destillirtem Wasser einige Stunden lang, jedoch so, dass man das verdampfende Wasser stets ersetzt; die erhaltene Lösung wird filtrirt.

Metaantimonsaures Bleioxyd: $2PbO \cdot SbO_5$. Ist die im Handel unter dem Namen Neapelgelb vorkommende Malerfarbe, die im Grossen durch Zusammenschmelzen von Antimon, Blei, Kochsalz und Salpeter, Behandeln der Masse mit Wasser, als orangegelber pulverförmiger Rückstand, im Kleinen durch Zersetzung der Lösung des metaantimonsauren Kalis mit einer Bleioxydsalzlösung erhalten wird.

---

## Schwefelantimon.

Antimon und Schwefel verbinden sich in zwei Verhältnissen, nämlich zu:

Antimonsulphid . . . $SbS_3$
Antimonhypersulphid . $SbS_5$.

### Antimonsulphid.

Syn. Dreifach-Schwefelantimon, Antimonsulphuret, Spiessglanzsesquisulphuret, Spiessglanzsulphür. 437.

Geschichte. Schon seit den ältesten Zeiten bekannt; es wurde im Alterthume verschieden benannt, so *Πλατυὸφθαλμον*, *Λαρβασον*.

Vorkommen. Als Grauspiessglanzerz sehr weit verbreitet im Ur- und Uebergangsgebirge in Ungarn, Frankreich, im Erzgebirge, am Harze, u. s. w.

Eigenschaften. Das Dreifach-Schwefelantimon erscheint in einer krystallisirten Form und in einer amorphen. In ersterem Zustande ist es bekannt und officinell (Pharm. austr. et boruss.) unter den Namen Stibium sulphuratum nigrum, Sulphuretum stibii nigrum, Antimonium crudum, Schwefelspiessglanz, und erscheint in luftbeständigen, metallglänzenden, schwarzen, geruch- und geschmacklosen, leicht schmelzbaren, strahlig krystallinischen Stücken, die aus spiessförmigen Krystallen bestehen (daher der Name Spiessglanz), in Wasser unlöslich sind, sich dagegen in Schwefelsäure, Salzsäure, Königswasser, Aetzkalilauge und Schwefelalkalimetallen, besonders in der Wärme vollständig lösen, von Salpetersäure zu Antimonoxyd und schwefelsaurem Antimonoxyd unter Ausscheidung von Schwefel verwandelt werden.

In dieser Form hat ferner das Schwefelantimon noch die Eigenschaft, sehr spröde und leicht pulverisirbar zu sein. Bei Zutritt der Luft erhitzt wird sowohl Antimon als Schwefel oxydirt, letzterer verbrennt zu schwefliger Säure, ersteres geht in Antimonoxyd und Antimonsäure über, die mit dem noch unzersetzten Schwefelantimon in Verbindung bleiben. Es verpufft in der Glühhitze mit Salpeter und gibt die weiter unten zu beschreibenden Produkte, lässt sich mit Antimonoxyd, ohne Veränderung zu erleiden, zusammenschmelzen, und gibt mit Antimonsäure geschmolzen Antimonoxyd und schweflige Säure.

Das Schwefelantimon im amorphen Zustande ist ein rothbraunes Pulver von den chemischen Eigenschaften des schwarzen, geht bei 200°C. in die schwarze Modification über, ebenso wenn man es mit verdünnten mineralischen Säuren behandelt.

Die Lösung in den obenerwähnten Säuren geht nach folgenden Gleichungen vor sich: $SbS_3 + 3HCl = SbCl_3 + 3HS$. — $SbS_3 + 3(HO \cdot SO_3) = SbO_3 \cdot 3SO_3 + 3HS$. — Das Schwefelantimon gehört zu den Sulphosäuren und bildet mit Sulphobasen meist krystallisirbare Sulphosalze.

In pharmakodynamischer Hinsicht gehört dieses Präparat zu den solvirenden, expectorirenden und diaphoretischen Mitteln; in der schwarzen Modifikation entfaltet es indess wegen der Schwer-, zu sagen fast Unlöslichkeit in den thierischen Flüssigkeiten nur geringe, in der rothen dagegen mehr wahrnehmbare Wirkungen.

Das schwarze Schwefelantimon kommt mit verschiedenen Metallen, namentlich Arsen und mit Braunstein verunreiniget vor. Die fremden Metalle werden in der, nach Versetzen der durch Auflösen des zu prüfenden Antimons in Salzsäure entstehenden Antimonchloridlösung mit vielem Was-

ser über dem niedergefallenen Algarothpulver stehenden Flüssigkeit durch die bekannten Reagentien entdeckt. Braunstein lässt sich durch die Entstehung eines mineralischen Chamäleons beim Erhitzen der Probe mit salpetersaurem Kali oder Natron erkennen.

438. Darstellung. Durch Zusammenschmelzen der entsprechenden Verhältnisse von Antimon und Schwefel erhält man die schwarze Modifikation rein. Die rothe wird durch Fällen einer Antimonchlorid- oder Brechweinsteinlösung mit Schwefelwasserstoff dargestellt. Im Grossen gewinnt man das Antimonium crudum durch Ausschmelzen des Grauspiessglanzerzes. Zu diesem Behufe werden Töpfe an der Sohle eines Galeerenofens angebracht, auf denen sich andere das Erz enthaltende befinden, deren Böden aber Löcher haben. Die letztern befinden sich im Feuerraume. In der Hitze schmilzt das Schwefelantimon, läuft in die untern Töpfe, woselbst es erstarrt; in den obern bleibt die Gangart zurück.

Anwendung. In der Heilkunde wird dieses Präparat bei Menschen äusserst selten, häufiger dagegen in der Veterinärpraxis angewendet. — Es dient in der Chemie und Pharmacie zur Darstellung der Antimonpräparate, in der Technik zur Herstellung des metallischen Antimons und der Antimonlegirungen.

Die Pharm. boruss. führt fein gepulvertes Schwefelantimon als Stibium sulphuratum nigrum laevigatum auf.

---

Schon im Mittelalter wendete man ein Antimonpräparat in der Heilkunst an, über dessen Zusammensetzung man erst in der neuern Zeit ins Klare kam, es ist diess das

## Kermes minerale.

439. Syn. Stibium sulphuratum rubrum vel rubeum, Oxydulum stibii hydrosulphuratum rubrum, Sulphur stibiatum rubeum, Pulvis Carthusianorum, Kermes.

Geschichte. Kermes war schon dem Basilius Valentinus bekannt, später wurde er auch von Glauber und Lemery bereitet und beschrieben. Der Carthäusermönch Simon in Paris verkaufte das Präparat als Geheimmittel und 1720 an die französische Regierung.

Eigenschaften. Der nach Angabe der österreichischen und preussischen Pharmakopoe erhaltene Kermes besteht aus einem Gemenge von rothem Schwefelantimon mit Antimonoxyd, das sich unter dem Mikroskope in Gestalt farbloser Prismen erkennen lässt.

Er ist ein braunrothes, lockeres, an trockener Luft beständiges, geruch- und geschmackloses, in Wasser unlösliches Pulver, welches sich in der Hitze in Säuren und Alkalien auflöst, sonst die Eigenschaften des Antimonsulphurets und des Antimonoxydes in sich vereiniget.

Er gehört zu den umstimmenden, diaphoretischen und solvirenden, in grössern Dosen zu den Brechmitteln, und ruft um so eher Erbrechen hervor, je mehr er Antimonoxyd enthält, ist überhaupt ein sehr unsicheres und desshalb auch sehr entbehrliches Präparat.

Reiner Kermes darf keine fremden Metalle enthalten, muss sich beim Erwärmen in Salzsäure oder Kalilauge vollständig auflösen und in der Hitze ohne Rückstand flüchtig sein.

Darstellung. Man erhält den Mineralkermes nach der Ph. austr. und Ph. bor., wenn man fein gepulvertes schwarzes Schwefelantimon ℥j mit einer Lösung von krystallisirtem kohlensaurem Natron ℔jj in destillirtem Wasser ℔xx durch eine halbe Stunde unter öfterem Umrühren kocht und die Lösung siedendheiss in ein warmes Wasser enthaltendes Gefäss filtrirt. Aus

dem Filtrate scheidet sich beim Erkalten der Kermes in braunrothen Flocken aus, die man am Filter sammelt, mit destillirtem Wasser auswäscht und im Schatten trocknet.

$$3SbS_3 + 3NaO = 3NaS \cdot SbS_3 + SbS_3 + SbO_3.$$

Wie aus der Gleichung zu ersehen, entsteht bei Einwirkung von Natron — die Kohlensäure kommt hier nicht in Betracht — auf Schwefelantimon ein Sulphosalz: Schwefelantimon-Schwefelnatrium. Dieses löst in der Hitze Schwefelantimon und Antimonoxyd auf und lässt beide als Kermes beim Erkalten fallen.

Anwendung findet der Kermes in der Heilkunde in einigen Entzündungen mit asthenischem Charakter, bei Hydrothorax, Asthma, u. dgl.

---

## Antimonhypersulphid.

Syn. Stibium sulphuratum auratiacum, Sulphur auratum antimonii, Sulphur stibiatum aurantiacum, Oxydum stibii hydrosulphuratum aurantiacum, Sulphur auratum, Persulphidum antimonii, Goldschwefel, Fünffach-Schwefelantimon (Pharm. austr. et boruss.). 440.

Geschichte. War schon dem Basilius Valentinus bekannt. 1654 wurde von Rudolph Glauber ein Verfahren der Darstellung veröffentlicht.

Eigenschaften. Der Goldschwefel ist ein orangefarbenes, leichtes, lockeres Pulver, geruch- und geschmacklos, an trockener Luft beständig, unlöslich in Wasser, löslich in ätzenden und Schwefelalkalien, wird in der Hitze durch Säuren zerlegt, indem Schwefelwasserstoff entweicht und Schwefel herausfällt (z. B. $SbS_5 + 3HCl = SbCl_3 + 3HS + 2S$). Bei Zutritt der Luft erhitzt verbrennt ein sehr grosser Theil des Schwefels zu schwefliger Säure, das Antimon wird oxydirt und es bleibt eine aus Antimonoxyd, Antimonsäure und Schwefelantimon bestehende Verbindung zurück; wird das Erhitzen in verschlossenen Gefässen vorgenommen; so sublimirt Schwefel und schwarzes Schwefelantimon bleibt im Rückstande.

Das Antimonhypersulphid ist eine Sulphosäure, es bildet mit Sulphobasen krystallisirbare Sulphosalze, von denen eines, das Schlippe'sche Salz: $3NaS \cdot SbS_5 + 18aq.$, unsere besondere Aufmerksamkeit in Anspruch nehmen wird.

Wie seine beiden Vorgänger ist auch der Goldschwefel ein umstimmendes, diaphoretisches, expectorirendes und solvirendes Arzneimittel; vorzüglich geht seine Tendenz nach dem Lymphgefässsysteme, den Schleimhäuten und dem Blute.

Verunreiniget findet man diesen Körper am häufigsten mit erdigen Beimengungen (Rückstand bei der Behandlung mit Aetzkalilauge), mit schwefelsaurem Natron, Kochsalz (vom schlechten Aussüssen herrührend, im wässerigen Auszuge nachweisbar), selten mit fremden Metallen, wie Arsen.

Darstellung. Man erhält dieses Präparat am reinsten aus dem Schlippe'schen Salze, dessen wässerige Lösung mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure versetzt wird. Es entweicht Schwefelwasserstoff, Goldschwefel fällt nieder und es entsteht das Natronsalz dieser Säure, denn:

$$(3NaS \cdot SbS_5) + 3HCl = 3NaCl + 3HS + SbS_5.$$

$$(3NaS \cdot SbS_5) + 3(HO \cdot SO_3) = 3(NaO \cdot SO_3) + 3HS + SbS_5.$$

Der erhaltene Niederschlag wird am Filter gesammelt, gut mit destillirtem Wasser ausgesüsst und an einem dunklen Orte bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Anwendung. In der Heilkunde innerlich bei einigen chronischen Entzündungen und Nervenkrankheiten, in der Scrophulosis, bei Intermittens, chronischen Exanthemen, u. s. w.

---

Antimonhypersulphid-Natrium: $3NaS \cdot SbS_5 + 18aq$.

441. Syn. Natriumsulphantimoniat, Schlippe's Salz, Fünffach-Schwefelantimonnatrium, Goldschwefelsalz.

Geschichte. Wie der Name sagt, von Schlippe entdeckt.

Eigenschaften. Grosse, farblose oder schwach gelblich gefärbte Tetraëder, an trockner Luft beständig, werden an feuchter allmälig zersetzt, bedecken sich in Folge dessen mit einem aus Antimonhypersulphid bestehenden Pulver, sind in 3 Theilen kaltem Wasser löslich, geruchlos, aber von salzig hepatisch-metallischem Geschmacke. Wie diese Lösung — die alkalisch reagirt — durch Säuren zersetzt werde, wurde unter Goldschwefel angegeben.

Dass das Goldschwefelsalz in grössern Dosen giftig wirkt, geht aus den Eigenschaften seiner Bestandtheile hervor.

Darstellung. Man erhält das Schlippe'sche Salz durch Kochen von Aetznatronlauge mit Schwefelantimon und Schwefel unter stetem Ersatze des verdampfenden Wassers. Die Flüssigkeit wird, nachdem man durch ein bis zwei Stunden das Kochen vorgenommen hat, zum Krystallisiren gebracht, die erhaltenen Krystalle mit etwas Natronlauge enthaltendem Wasser gewaschen und getrocknet.

Beim Kochen von Natronlauge mit Schwefel und Schwefelantimon entsteht Schwefelnatrium und Fünffach-Schwefelantimon, die mit einander in Verbindung treten, und unterschwefligsaures Natron, welches nach dem Auskrystallisiren des Schlippe'schen Salzes in der Mutterlauge gelöst bleibt. Der ganze Vorgang hierbei lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen: $9NaO + 16S + 2SbS_3 = 2(3NaS \cdot SbS_5) + 3(NaO \cdot S_2O_2)$.

Anwendung. Nur zur Darstellung des Goldschwefels.

---

Natriumsulphantimoniit: $3NaS \cdot SbS_3$, entsteht, wenn man Schwefelnatrium mit schwarzem Schwefelantimon und Wasser kocht; es gibt mit Säuren versetzt, rothes Antimonsulphuret, Schwefelwasserstoff und das Salz der betreffenden Säure.

(z. B. $3NaS \cdot SbS_3 + 3HCl = 3NaCl + 3HS + SbS_3$).

---

## Chlorantimon.

442. Antimon und Chlor verbinden sich zu:

Antimonchlorid . . . $SbCl_3$
Antimonhyperchlorid . $SbCl_5$.

### Antimonchlorid.

Syn. Dreifach-Chlorantimon, Antimonchlorür, salzsaures Spiessglanzoxyd, Antimonbutter.

Eigenschaften. Das wasserfreie Antimonchlorid ist eine farblose, durchscheinende, krystallinische Masse von butterartiger Consistenz, raucht an der Luft, zieht Feuchtigkeit an und zerfliesst, schmilzt bei 70° C. zu einem ölartigen Liquidum, ist destillirbar, siedet bei 230° C. In einer gerin-

gen Menge Wasser und in Weingeist ist dieser Körper ohne Veränderung löslich, gibt aber mit einer grössern Menge versetzt einen reichlichen weissen Niederschlag, der eine Verbindung von Antimonoxyd und Antimonchlorid ist (Algarothpulver) und sich in Salzsäure auflöst.

Das Antimonchlorid wird durch Behandlung mit Chlor in Hyperchlorid verwandelt, verbindet sich mit Chlormetallen zu krystallisirbaren Doppelsalzen und absorbirt Ammoniakgas in bedeutender Menge. Es gehört zu den stärksten Aetzmitteln, denn es zerstört alle mit ihm in Berührung kommenden organischen Flächen; in sehr kleinen Dosen wirkt es als Solvens.

Bei Vergiftungen mit diesem Körper, wie mit Antimonverbindungen überhaupt, sind entweder reines Tannin oder Decocte von Tannin enthaltenden Pflanzentheilen (Quercus, Tormentilla, Chamomilla, etc.) anzuempfehlen.

Darstellung. Man erhält das wasserfreie Antimonchlorid durch Destillation von schwarzem Schwefelantimon mit Quecksilberchlorid. Es sublimirt Zinnober und Antimonchlorid destillirt in die kalt gehaltene Vorlage über. $3HgCl + SbS_3 = SbCl_3 + 3HgS$.

Anwendung findet das wasserfreie Chlorid für gewöhnlich nicht, dagegen ist das wasserhaltige, oder besser die Lösung desselben in salzsäurehaltigem Wasser in der Pharm. austr. und Ph. bor. enthalten als:

### Stibium chloratum solutum.

Syn. Liquor stibii chlorati, Butyrum antimonii, Murias stibii solutus, Causticum antimoniale, Oleum antimonii. 443.

Eigenschaften. Farblose, wasserhelle Flüssigkeit, von 1,345 bis 1,350 specifischem Gewichte, die in allen ihren Eigenschaften mit dem wasserfreien Chloride ühereinkommt.

Das im Handel vorkommende Präparat ist häufig vom beigemengten Eisenchlorid gelb gefärbt, welche Verunreinigung für die meisten Zwecke nichts schadet; ist es aber arsenhaltig, dann kann von einer Verwendung in der Chemie oder Medicin nicht die Rede sein.

Darstellung. Es wird Schwefelantimon mit Salzsäure so lange erhitzt, als noch Schwefelwasserstoffentwickelung vor sich geht, die Flüssigkeit durch Absetzenlassen und Abgiessen vom Rückstande getrennt und nach der Ph. austr. bis zum oben angeführten specifischen Gewichte abgedampft, nach der Pharm. bor. die eingedampfte Flüssigkeit so lange mit einem Gemenge von Salzsäure ℥jx und destillirtem Wasser Pfd. jβ vermischt, bis sie gedachten specifischen Gewichtes ist.

Anwendung. Neben der chemischen, pharmaceutischen und technischen erleidet das Präparat auch in der Heilkunde, und zwar äusserlich als Aetzmittel bei Aftergebilden, einigen chronischen Exanthemen, sehr selten innerlich Verwendung.

NB. Vom Algarothpulver weiter unten.

---

## Antimonhyperchlorid.

Syn. Fünffach-Chlorantimon, Antimonsuperchlorid.

Eigenschaften. Farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit, zieht daselbst Feuchtigkeit an und verwandelt sich in ein Aggregat farbloser Krystalle des Hydrates, wird durch vieles Wasser in Salzsäure und Antimonsäure zersetzt und verbindet sich mit Chloriden.

In toxischer Beziehung verhält es sich so wie das Antimonchlorid.

Darstellung. Wasserfrei erhält man diesen Körper durch Verbrennung von fein gepulvertem Antimon im Chlorgase oder durch Behandlung des wasserfreien Chlorides mit Chlor, wasserhaltig durch Einleiten von Chlor in den Liquor stibii chlorati.

Anwendung. Zur Darstellung des Metaantimonsäurehydrates.

## Antimonjodid: $SbJ_3$.

444. Zinnoberrothe krystallinische Masse, wird beim Erwärmen schwarz, ist leicht schmelz- und sublimirbar, erleidet durch Wasser unter Abscheidung von Oxyjodidzersetzung, verbindet sich mit Jodmetallen, und ist ein ätzendes Gift.

Man erhält es durch vorsichtiges Zusammenreiben von gepulvertem Antimonmetall mit Jod und Sublimation behufs der Befreiung vom überschüssigen Antimon.

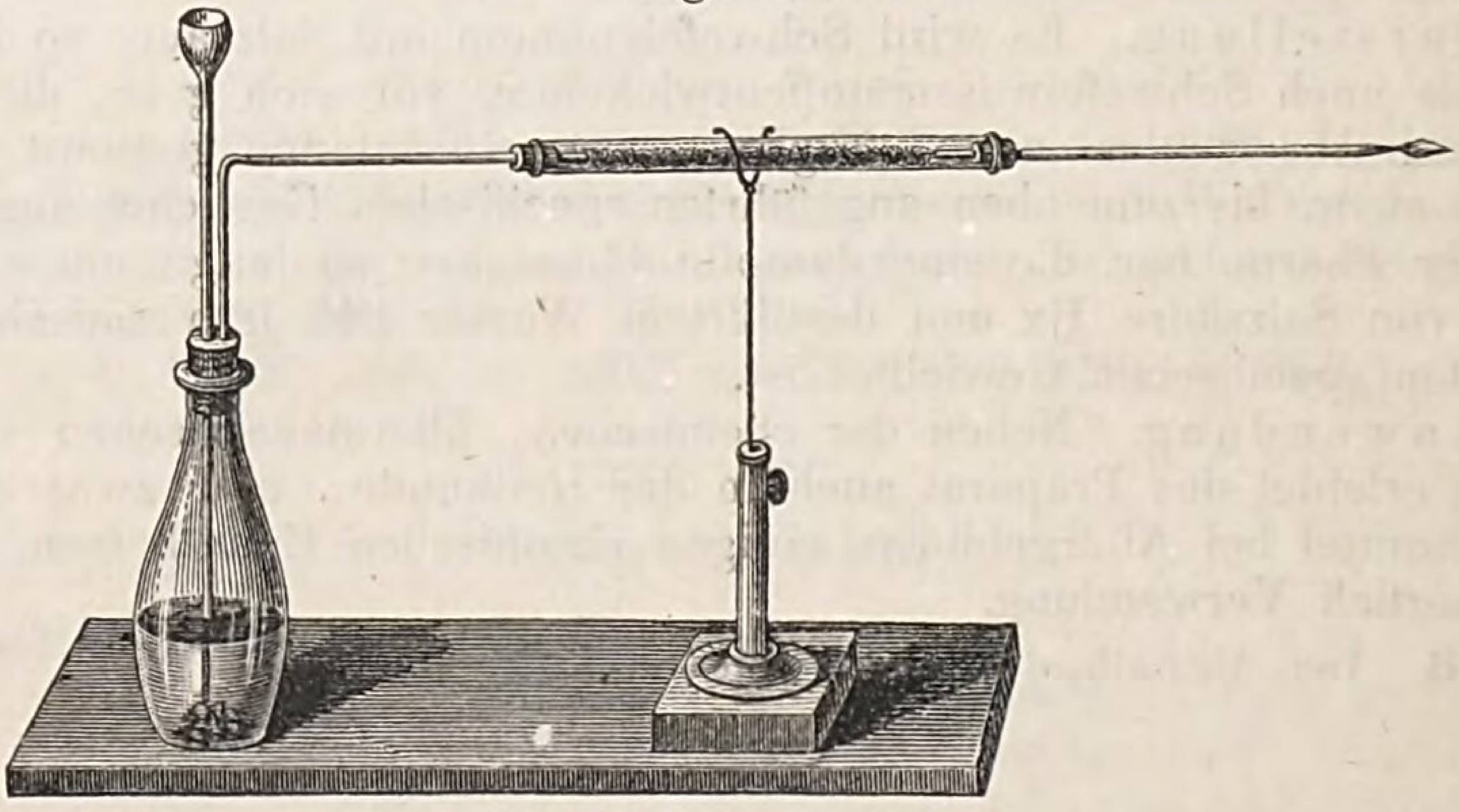
Es wurde in der Medicin bislang nur sehr selten und da nur äusserlich angewendet.

## Antimonwasserstoff: $H_3Sb$.

Geschichte. 1838 von L. Thomson und C. H. Pfaff entdeckt.

Eigenschaften. Farbloses, coërcibles, unangenehm riechendes Gas, brennbar, verbrennt an der Luft mit grünlich-weisser Flamme zu Wasser und Antimonoxyd, welch letzteres in Gestalt eines weissen Rauches auftritt, der sich an kalten Räumen als krystallinisches Pulver niederschlägt. Es ist giftig, zersetzt die Lösungen der sogenannten edlen Metalle, detonirt mit atmosphärischer Luft oder einigen andern Gasen gemengt und angezündet, setzt durch eine glühende Röhre geleitet an deren kälteren Stellen einen Antimonspiegel ab, der auch entsteht, wenn man in die Flamme des brennenden Gases (Fig. 19) einen Porzellanscherben hält; er wird von dem auf

Fig. 19.



gleiche Weise entstehenden Arsenspiegel wie unter Arsen angegeben unterschieden.

Darstellung. Man erhält dieses Gas durch Auflösen einer Legirung aus gleichen Theilen Antimon und Zink in verdünnter Schwefelsäure, wobei sich der durch Einwirkung des Zinkes auf Schwefelsäure und Wasser frei werdende Wasserstoff in statu nascenti mit dem Antimon verbindet.

## Aeltere Antimonpräparate.

Antimonium diaphoreticum non ablutum. Dieser Körper, der aus antimonsaurem Kali, Antimonoxyd-Kali, salpetrigsaurem, salpetersaurem und schwefelsaurem Kali besteht, wird durch Verpuffen von 1 Theil Schwefelantimon mit 3 Theilen Salpeter erhalten; ist ein gelbes, salzig und etwas metallisch schmeckendes Pulver, das an heisses Wasser salpetrigsaures, salpetersaures, schwefelsaures und etwas antimonsaures Kali abgibt. Es bleibt ein weisses geruch- und geschmackloses Pulver zurück, nämlich das 445.

Antimonium diaphoreticum ablutum (Stibium oxydatum album älterer Pharmakopöen). Dieses besteht aus antimonsaurem Kali und Antimonoxyd-Kali, ist geruch- und geschmacklos und erst bei längerem Kochen mit Wasser darin löslich.

Die bei der Behandlung des Antimonii diaphoretici non abluti mit Wasser resultirende Flüssigkeit gibt beim Abdampfen das

Nitrum antimonii, eine weisse oder grauweisse Krystallmasse, deren Bestandtheile neben salpetrigsaurem, salpetersaurem und schwefelsaurem Kali Antimonoxyd- und antimonsaures Kali sind. Versetzt man die Lösung des Antimonsalpeters mit einer Säure, so fällt

Materia perlata Kerkringii als weisses Pulver nieder, welches aus Antimonoxyd und Metaantimonsäurehydrat besteht.

Cinis antimonii. Wenn man gepulvertes schwarzes Schwefelantimon unter beständigem Umrühren — um das Zusammenbacken zu vermeiden — an der Luft röstet, so resultirt ein aschgraues im Wasser unlösliches Pulver, welches aus Antimonoxyd, Antimonsäure und Schwefelantimon besteht. Dass hierbei ein Theil des Schwefelantimons zersetzt werden, dessen Schwefel an der Luft zu schwefliger Säure verbrennen, dessen Antimon mit Sauerstoff Antimonoxyd und Antimonsäure bilden muss, ist ganz klar.

Schmilzt man die Spiessglanzasche, so wirkt ein Theil des Schwefelantimons auf die Antimonsäure ein, es entweicht schweflige Säure, es entsteht Antimonoxyd, das in Verbindung mit dem übrig gebliebenen Schwefelantimon das

Vitrum antimonii bildet. Ist ein rothes Glas, durchscheinend, spröde, luftbeständig, unlöslich in Wasser. Man bedient sich dieses Präparates manchmal noch zur Darstellung des Brechweinsteins und der Spiessglanzbutter.

Hepar Antimonii. Leberbraune Masse, die aus Antimonoxysulphuret, Schwefelantimon-Schwefelkalium, schwefelsaurem und salpetersaurem Kali besteht, und erhalten wird, wenn man gleiche Theile Schwefelantimon und Salpeter in einem glühenden Tiegel verpuffen lässt.

Behandelt man diesen Körper mit heissem Wasser, so lösen sich alle Bestandtheile mit Ausnahme des Antimonoxysulphurets auf, das als

Crocus antimonii als braunes Pulver zurückbleibt. Der Spiessglanzsafran wird öfter zur Darstellung des Brechweinsteins benutzt.

Hepar antimonii calcareum Hoffmanni. Dieses Präparat wird durch Zusammenschmelzen von Aetzkalk mit Schwefelantimon und Schwefel unter Abschluss der Luft erhalten, stellt eine gelblichbraune Masse dar, die an der Luft zersetzt wird, einen eckelhaft hepatisch metallischen Geschmack besitzt, sich im Wasser nur theilweise auflöst und durch Säuren zersetzt wird. Besteht aus Schwefelantimon-Schwefelcalcium, Antimonoxyd-Kalk, Antimonoxydsulphuret und schwefelsaurem Kalk.

Pulvis antimonialis Jamesii. Besteht aus phosphorsaurem Antimonoxyd, phosphorsaurem Kalk, Antimonoxyd-Kalk und Antimonoxy-

sulphuret, wurde in früherer Zeit, wie die andern in diesem Paragraphe beschriebenen Körper, arzneilich angewendet, und durch Schmelzen des Schwefelantimons mit geraspeltem Hirschhorne in einem bedeckten Tiegel erhalten. Ist ein weisses, geruch- und geschmackloses, in Säuren theilweise lösliches Pulver.

Pulvis Algarothi: $2SbO_3 \cdot SbCl_3$.

446. Syn. Antimonoxychlorid, Lebensmerkur.

Versetzt man eine Antimonchloridlösung mit einer grossen Menge Wasser, so fällt, wie wir schon unter Antimonchlorid erwähnten, ein weisses Pulver heraus. Dieses hat die angegebene Zusammensetzung; bleibt es aber mit der Flüssigkeit längere Zeit in Berührung, so wird es krystallinisch und ist dann nach der Formel: $5SbO_3 \cdot SbCl_3$ zusammengesetzt.

Ist ein weisses, luftbeständiges Pulver, in Wasser unlöslich, gibt indess an dieses bei längerem Auswaschen den grössten Theil des Antimonchlorids ab, löslich in Salzsäure, Schwefelsäure und Königswasser, im frisch gefällten Zustande auch löslich in Kalilauge, geht mit kohlensaurer Natronlösung behandelt in Antimonoxyd über und ist in der Hitze ohne Rückstand flüchtig.

In pharmakodynamischer Beziehung ist es dem Antimonoxyde ähnlich und wurde auch früher in ähnlichen Fällen angewendet.

---

Die Antimonverbindungen geben vor dem Löthrohre mit oder ohne Soda auf der Kohle erhitzt einen weissen Beschlag von Antimonoxyd, gleichzeitig wird Antimon als Metallkugel reducirt, die sich längere Zeit im glühenden Zustande erhält, dabei Sauerstoff aus der Luft absorbirt und sich mit weissen perlmutterglänzenden Krystallen von Antimonoxyd überzieht. Lässt man die glühende Kugel auf einen festen Körper, z. B. eine Tischplatte fallen, so zerspringt sie in sehr viele kleinere Kugeln, die fortrollen und mit weissem Rauche zu Antimonoxyd verbrennen.

---

## 40. Quecksilber.

$Hg = 100$.

447. Syn. Hydrargyrum, Mercurius vivus, Argentum vivum.

Geschichte. Dieses Metall ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt. Es wurde schon von Ali Geber als äusserliches Heilmittel angewendet; Theophrastus Paracelsus lehrte dessen innerlichen Gebrauch.

Vorkommen. Das Quecksilber kommt in der Natur gediegen als Jungfernquecksilber eingesprengt in Quecksilbererze, aus denen es beim Klopfen in kleinen Tröpfchen herausfällt, meist aber mit Schwefel in Verbindung als Zinnober: HgS vor. Häufig findet sich auch das Quecksilberlebererz (mit Zinnober durchdrungener bituminöser Mergel), selten das Quecksilberhornerz: $Hg_2Cl$. Die hauptsächlichsten Fundorte des Quecksilbers und seiner Erze sind Idria in Illyrien, Almaden in Spanien, ferner Mexiko, China und Peru.

An allen diesen Orten wird es im Grossen gewonnen, wovon unter Metallurgie die Rede sein soll.

Eigenschaften. Das Quecksilber ist das einzige bei gewöhnlicher Temperatur tropfbar flüssige Metall, es ist silberweiss, stark glänzend, unveränderlich an der Luft und im Wasser (bei gewöhnlicher Temperatur), erstarrt bei — 40° C., in welchem Zustande es geschmeidig, dehn- und

streckbar ist, siedet bei 360° C., die Dämpfe verdichten sich in kalten Räumen zu tropfbarflüssigem Quecksilber. Es ist von 13,596 specifischem Gewichte, verdampft bei allen Temperaturen, welche Dämpfe höchst verderblich auf die thierische, wie pflanzliche Organisation einwirken, zeigt in der Kälte Neigung zum Krystallisiren; die Grundform der Krystalle ist das reguläre Oktaëder. Wird das Quecksilber im festen Zustande mit blossen Händen angegriffen, so erzeugt es das Gefühl, als ob man glühendes Eisen berührt hätte.

Wird Quecksilber mit Wasser gekocht, so gehen Quecksilberdämpfe mit den Wasserdämpfen über und es verdichtet sich Quecksilber im Vorlagegefässe.

Im feinzertheilten Zustande, wie es aus Lösungen gefällt wird, ist es schwarz; es lässt sich auch in den Zustand feiner Zertheilung bringen, wenn man es mit Graphit, Kreide, Zucker, Gummischleim u. dgl. abreibt (Mortificatio hydrargyri).

Wenn man Quecksilber in einem Kolben mit langem Halse längere Zeit bei einer seinem Siedpunkte nahen Temperatur erhält, so verwandelt es sich allmälig in ein glänzendes rothes Pulver, Quecksilberoxyd, Mercurius praecipitatus per se.

Behandelt man einen Ueberschuss von Quecksilber mit verdünnter Salpetersäure in der Kälte, so löst sich das Quecksilber zu salpetersaurem Quecksilberoxydul, wird dagegen weniger Quecksilber, aber concentrirte Salpetersäure und Wärme angewendet, so löst sich das Metall zu salpetersaurem Quecksilberoxyd; von verdünnter Schwefelsäure wird es nicht, von concentrirter nur in der Hitze angegriffen, und es entsteht, je nachdem man einen oder den andern Körper vorwalten lässt, schwefelsaures Quecksilberoxydul oder Oxyd.

Vom Königswasser wird das Quecksilber zu Quecksilberchlorid aufgelöst, von Salzsäure, auch wenn diese concentrirt und kochend angewendet wird, nicht angegriffen.

Es verbindet sich mit Schwefel, Jod, Chlor, u. A. direkt und bildet mit den Metallen die Amalgame.

Die Quecksilberverbindungen, namentlich die löslichen, wirken in geringen Dosen schon als heftige ätzende Gifte, in sehr kleinen Gaben gehören sie zu den kräftigst solvirenden Mitteln. Obgleich das metallische Quecksilber innerlich einverleibt nicht giftig, höchstens in grössern Mengen schädlich durch seine Schwere wirkt, äussern die Quecksilberdämpfe die gefährlichste Einwirkung auf den Organismus; sie erzeugen nämlich Speichelfluss und bei längerer Einwirkung die Mercurialcachexie mit allen ihren Erscheinungen und Folgen.

Verunreiniget findet sich das Quecksilber mit andern Metallen; diese sind theils durch die chemische Analyse nachzuweisen, theils wird ihre Gegenwart dadurch erkannt, dass das Quecksilber sich an der Luft mit einer grauen Haut überzieht, keine runden glänzenden Tropfen bildet und bei der Bewegung der Kügelchen auf Papier einen Schweif hinterlässt.

Darstellung. Von der D. im Grossen unter Metallurgie. Chemisch reines Quecksilber erhält man durch Destillation des reinen Quecksilberoxydes (das, wie wir unter Sauerstoff erörterten, in der Hitze in seine Bestandtheile zerfällt) oder durch Destillation eines Gemenges von Zinnober und Eisenfeilspähnen ($HgS + Fe = Hg + FeS$). — Wenn man die Auflösungen von Aetzsublimat und Zinnchlorür mengt, so fällt Quecksilber als graues Pulver nieder, denn: $HgCl + SnCl = Hg + SnCl_2$. 448.

Anwendung. In der Chemie, Pharmacie, Physik und Technik ist der Gebrauch dieses Metalles ein sehr ausgedehnter, nämlich zur Darstellung

von Präparaten, zur Erzeugung von Amalgamen, physikalischen Instrumenten, zur Scheidung von Metallen, u. s. f.

In der Medicin wird davon innerlich nur äusserst selten, nämlich in Fällen hartnäckigster Stuhlverstopfung, äusserlich dagegen häufig als Quecksilbersalbe und Quecksilberpflaster Anwendung gemacht. Die Quecksilbersalbe und das Quecksilberpflaster enthalten das Quecksilber nur im fein zertheilten, nicht aber, wie früher geglaubt wurde, im oxydulirten Zustande.

Früher bediente man sich auch des mit Zucker (Mercurius saccharatus), mit Graphit (M. graphiticus), mit Kreide (M. alkalisatus) und mit Gummischleim (M. gummosus Plenkii) abgeriebenen Quecksilbers als Heilmittel.

---

449. Die Verbindungen des Quecksilbers mit Sauerstoff sind:

Quecksilberoxydul . . $Hg_2Cl$

Quecksilberoxyd . . HgCl.

## Quecksilberoxydul.

Syn. Protoxydum hydrargyri, Mercurius niger Moscati.

Eigenschaften. Das Quecksilberoxydul ist ein schwarzes, schweres, geruch- und geschmackloses Pulver, luftbeständig, unlöslich in Wasser, wird durch Licht und Wärme in Quecksilber und Quecksilberoxyd zerlegt, von Salzsäure in Quecksilberchlorür verwandelt, von Salpetersäure, Schwefelsäure und Essigsäure aufgelöst. Bildet mit Säuren, denen gegenüber es sich als ziemlich starke Base verhält, die Quecksilberoxydulsalze. In der Glühhitze ist es ohne Rückstand flüchtig, was zum Theile als Kriterium seiner Reinheit dient.

Dieser Körper gehört zu den milden Quecksilbermitteln; wurde in die neuesten Ausgaben der Pharm. austr. und Pharm. boruss. nicht aufgenommen.

Kommt verunreiniget vor mit Kohle, Eisenoxyduloxyd, Quecksilberchlorür, u. A., die theils bei der Behandlung mit Salpetersäure, theils nach dem Glühen zurückbleiben.

Darstellung. Durch Fällen der Lösung eines Quecksilberoxydulsalzes mit Kalilauge oder durch Zusammenreiben von Quecksilberchlorür mit Kalilauge, was so lange geschehen muss, bis das anfänglich weisse Pulver ganz in ein schwarzes verwandelt worden ist.

$$Hg_2O \cdot NO_5 + KaO = Hg_2O + KaO \cdot NO_5. \text{ —}$$

$$Hg_2Cl + KaO = Hg_2O + KaCl.$$

In beiden Fällen wird das erhaltene schwarze Pulver mit destillirtem Wasser ausgesüsst und an dunklen Orten getrocknet.

Anwendung erleidet dieser Körper in der Heilkunde fast nicht mehr.

---

## Hydrargyrum oxydulatum nigrum Hahnemanni. (Ph. austr. et bor.)

450. Syn. Mercurius solubilis Hahnemanni, Merc. praecipitatus niger Hahnemanni, Nitras ammoniacus cum oxydo hydrargyroso, Oxydulum hydrargyri nitrico-ammoniacale.

Besteht aus Quecksilberoxydul und salpetersaurem Ammon und ist nach der Formel: $3Hg_2O + AmO \cdot NO_5$ zusammengesetzt.

Eigenschaften. Sammtschwarzes, geruch- und geschmackloses, im Wasser unlösliches, in Mineralsäuren und heisser Essigsäure lösliches Pulver, welches durch Reiben, am Lichte, in der Hitze, durch Alkalien und durch Säuren zersetzt wird. Am Lichte scheidet sich besonders leicht

metallisches Quecksilber in Kügelchen aus, daher das Präparat an dunklen Orten aufbewahrt werden muss. Es ist in der Glühhitze ohne Rückstand flüchtig und kann mit eben denselben Körpern verunreiniget sein, mit denen das Quecksilberoxydul verunreiniget vorkommt.

In pharmakodynamischer Hinsicht kommt es mit dem Quecksilberoxydul fast vollkommen überein und wirkt wie alle Quecksilbermittel antisyphilitisch.

Darstellung. Man erhält Hahnemann's schwarzen Quecksilberniederschlag durch vorsichtiges Fällen einer salpetersauren Quecksilberoxydullösung mit Aetzammoniak. $3(Hg_2O \cdot NO_5) + 3AmO = (3Hg_2O + AmO \cdot NO_5) + 2(AmO \cdot NO_5)$. — Setzt man zu viel Ammoniakflüssigkeit hinzu, so wird der Niederschlag grau und enthält dann verhältnissmässig mehr salpetersaures Ammon (Merc. cinereus Blackii).

Anwendung. Nur innerlich und zwas hauptsächlich gegen Syphilis.

---

## Quecksilberoxyd.

Syn. Hydrargyrum oxydatum rubrum, Peroxydum hydrargyri, 451.
Mercurius praecipitatus ruber, Oxydum hydrargyricum, rothes Quecksilberoxyd, rother Quecksilberpräcipitat, rother Präcipitat. —

Geschichte. Seine Darstellung wird schon im 8. Jahrhunderte von Ali Geber beschrieben.

Eigenschaften. Das Quecksilberoxyd ist je nach seiner Darstellungsweise entweder ein rothes, glänzendes, krystallinisches oder ein gelbes Pulver, geruchlos, hat anfänglich keinen, später einen herb metallischen Geschmack, ist luftbeständig, zerfällt in der Rothglühhitze in seine Bestandtheile — worauf sich eine Darstellungsweise des Sauerstoffes gründet —, was in geringem Maasstabe auch am Lichte geschieht, wird in der Wärme und am Lichte dunkel, in der Glühhitze fast schwarz, ist in sehr geringer Menge im Wasser löslich, leicht löslich dagegen in Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelsäure, Blausäure und einigen organischen Säuren, damit die Quecksilberoxydsalze bildend. Der rothe Präcipitat ist ein kräftig oxydirendes Mittel und gibt an einige Körper beim Stossen oder Erhitzen Sauerstoff unter Explosion ab.

Das rothe Oxyd unterscheidet sich vom gelben in einigen Stücken, welche Unterschiede in der krystallinischen Beschaffenheit des erstern begründet sind, so z. B. wird das gelbe vom Chlorgase gleich zersetzt, von Oxalsäure gleich in das weisse oxalsaure Quecksilberoxyd verwandelt, während diess bei dem rothen erst nach einiger Zeit und mit Anwendung der Wärme erfolgt.

Der rothe Quecksilberpräcipitat gehört in kleinen Gaben zu den kräftig reizend-solvirenden Mitteln, in grossen zu den ätzenden Giften, in welch letzterem Falle er Anätzung der organischen Flächen und Gastroenteritis hervorruft, und entweder schnell durch Lähmung oder Brand, oder nach einiger Zeit durch Exulceration tödtet. Die besten Gegenmittel sind, wie bei Vergiftungen mit Quecksilberpräparaten überhaupt, ein inniges Gemenge von angefeuchteter Eisenfeile und Schwefel, Magnesiamilch, Eiweiss- und Zuckerlösungen.

Verunreiniget findet sich dieser Körper mit Eisenoxyd, Mennige, Ziegelmehl (bleiben nach dem Glühen zurück) und salpetersaurem Quecksilberoxyd (zeigt beim Erhitzen salpetrige Dämpfe).

Darstellung. Das rothe Oxyd erhält man durch Erhitzen des sal- 452.
petersauren Quecksilberoxydes oder Oxyduls, was so lange vorgenommen

wird, als noch salpetrige Dämpfe entweichen. $HgO \cdot NO_5 = HgO + NO_3 + O_3$. — $Hg_2O \cdot NO_5 = 2HgO + NO_2 + O_2$. — Das gelbe durch Fällen einer Quecksilberoxydsalzlösung ($HgCl + KaO = HgO + KaCl$), Aussüssen und Trocknen des Niederschlages.

Anwendung. In der Chemie zur Darstellung des Sauerstoffes, der unterchlorigen Säure, u. dgl., in der Medicin innerlich und äusserlich bei Syphilis, ferner bloss äusserlich in einigen Augenkrankheisen und bei pathologischen Excrescenzen.

Suspendirt befindet sich dieses Präparat in zwei officinellen Flüssigkeiten, nämlich in der

Aqua phagadaenica lutea. (Pharm. austr.)

Wird erhalten, wenn man in Kalkwasser Pfd. j Quecksilberchlorid ℨj auflöst.

Aqua phagadaenica. (Pharm. boruss.)

Durch Auflösung von Quecksilberchlorid gr. xxjv in Kalkwasser ℥xvj. Beide Flüssigkeiten sind gelb, trübe, setzen in der Ruhe Quecksilberoxyd ab und müssen beim Gebrauch aufgeschüttelt werden.

$$HgCl + CaO = HgO + CaCl.$$

---

## Quecksilberoxydulsalze.

453. Diese, so wie die ihnen entsprechenden Haloïdverbindungen, sind theils löslich, theils unlöslich in Wasser, in der Hitze theils ohne, theils mit Zersetzung flüchtig, sind farblos, wenn die Säure farblos war, und höchst giftig. Ihre Lösungen reagiren im neutralen Zustande sauer, werden durch Kali- und Natronlauge schwarz ($Hg_2O$), durch Ammoniak ebenso ($3Hg_2O + AmO \cdot NO_5$), durch Salzsäure und lösliche Chlormetalle weiss gefällt ($Hg_2Cl$). Weiss fällen ferner phosphorsaures Natron ($3HgO \cdot {}_cPO_5$), gelbes Blutlaugensalz (Quecksilbereisencyanür) und saures kohlensaures Natron (kohlensaures Quecksilberoxydul). Rothes Blutlaugensalz fällt rothbraun (Quecksilbereisencyanid), chromsaures Kali dunkelroth ($4Hg_2O \cdot 3CrO_3$), Jodkalium zeisiggrün ($Hg_2J$), Zinnchlorür und metallisches Kupfer — auch einige andere Metalle — scheiden das Quecksiber metallisch aus, Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium erzeugen einen schwarzen, in Königswasser lölichen Niederschlag.

Die wichtigsten Quecksilberoxydulsalze sind:

### Salpetersaures Quecksilberoxydul.

454. Eigenschaften. Neben dem neutralen Salze, dessen Zusammensetzung im krystallisirten Zustande der Formel: $Hg_2O \cdot NO_5 + 2aq.$ entspricht, sind auch einige basische bekannt. Beim Auflösen von überschüssigem Quecksilber in verdünnter Satpetersäure in der Kälte krystallisirt das neutrale Salz in rhombischen Tafeln; lässt man eine Auflösung des salpetersauren Quecksilberoxyduls stehen, so scheiden sich nach einiger Zeit grosse Prismen des Salzes $3Hg_2O \cdot 2NO_5 + aq.$ aus; bleiben die Krystalle gedachter Salze längere Zeit mit der Mutterlauge in Berührung, so gehen sie in die Verbindung: $2Hg_2O \cdot NO_5 + aq.$ über.

Neutrales sowie basisches Quecksilberoxydulnitrat bildet farblose, glänzende Krystalle, die luftbeständig und geruchlos sind, einen stark ätzend-

metallischen Geschmack besitzen, sich in einer geringen Wassermenge unverändert, in einer grössern unter Abscheidung eines weissen ($3Hg_2O \cdot NO_5$), in sehr grossen Wassermengen unter Abscheidung eines gelben basischen Salzes ($6HgO \cdot NO_5$) lösen; durch Zusatz ven Salpetersäure kann die Abscheidung basischer Salze verhindert werden.

Die Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyduls färbt die Haut braunroth und reagirt sauer. Die Krystalle verpuffen auf glühende Kohlen geworfen, werden am Lichte wegen Bildung sehr basischer Verbindungen gelb und in der Hitze zersetzt, es entweicht die Salpetersäure im zersetzten Zustande, Quecksilberoxydul geht in Quecksilberoxyd über, welches als rothes glänzendes Pulver zurückbleibt, wie wir diess unter Quecksilberoxyd sahen.

Kocht man das Oxydulnitrat mit Salpetersäure, so verwandelt es sich in salpetersaures Quecksilberoxyd.

Es gehört zu den ätzenden Giften, wirkt heftiger auf die Organisation ein als das Quecksilberoxyd. Es verbindet sich mit einigen andern salpetersauren Salzen zu krystallisirbaren Doppelverbindungen. Der

Darstellung wurde schon oben Erwähnung gethan.

Anwendung erfährt das Quecksilberoxydulnitrat in der Chemie und Pharmacie zur Darstellung von Präparaten, in der Heilkunde meist äusserlich bei Syphilis und chronischen Exanthemen in dem in der Pharm. boruss. enthaltenen

### Liquor hydrargyri nitrici.

Syn. Liquor hydrargyri nitrici oxydulati, Mercurius nitrosus, Liquor nitratis hydrargyrosi.

Farblose Flüssigkeit von 1,100 specifischem Gewichte, kommt in allen ihren Eigenschaften mit dem krystallisirten Salze überein und wird erhalten, wenn man ℥j des letztern in mit ℈jjjβ Salpetersäure versetztem destillirtem Wasser ℥vjjj auflöst, und, wenn nöthig, so viel destillirtes Wasser hinzufügt, bis die Flüssigkeit das erforderte specifische Gewicht zeigt.

---

## Schwefelsaures Quecksilberoxydul: $Hg_2O \cdot SO_3$.

Weisse, krystallinische Masse, luftbeständig, wie alle Quecksilberver- 455.
bindungen giftig, löslich in 500 Theilen kaltem Wasser, schmilzt in der Hitze zu einer rothen Flüssigkeit, die beim Erkalten wieder weiss wird und zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Leichter als im Wasser ist diese Verbindung in Salpetersäure, wie auch in heisser Schwefelsäure löslich, ist sublimirbar, und wird mit vielem Wasser behandelt in basisches Salz verwandelt.

Bei Behandlung von überschüssigem Quecksilber mit concentrirter Schwefelsäure unter Mitwirkung der Wärme resultirt das Quecksilberoxydulsulphat als weisses krystallinisches Pulver, das man mit destillirtem Wasser (zur Entfernung freier Säure) wäscht und trocknet. Ist vor dem Lichte geschützt aufzubewahren, da Lichteinfluss Zersetzung und Grauwerden veranlasst; die graue Farbe rührt dann von sich ausscheidendem metallischem Quecksilber her.

Verwendet wird dieses Salz zur Darstellung des Quecksilbershlorürs.

---

## cPhosphorsaures Quecksilberoxydul: $3Hg_2O \cdot {}_cPO_5$.

Weisses, schweres, krystallinisches Pulver, unlöslich in Wasser, wird in der Hitze zersetzt, beim Kochen mit Wasser in sich ausscheidendes Quecksilber und Oxydsalz zerlegt, und erhalten, wenn man die Lösungen des salpetersauren Quecksilberoxyduls und des gewöhnlichen phosphorsauren Natrons vermischt, den Niederschlag sammelt, aussüsst und trocknet.

$$3(Hg_2O \cdot NO_5) + (2NaO \cdot HO \cdot {}_cPO_5) = (3Hg_2O \cdot {}_cPO_5) + 2(NaO \cdot NO_5) + (HO \cdot NO_5).$$

Wurde öfter in syphilitischen Haut- und Knochenkrankheiten angewendet, ist aber jetzt obsolet.

---

## Chromsaures Quecksilberoxydul: $Hg_2O \cdot CrO_3$.

Luftbeständiges, in Wasser unlösliches Pulver, welches so wie das basische Salz: $4Hg_2O \cdot 3CrO_3$ in der Hitze so zersetzt wird, dass Sauerstoff und Quecksilberdämpfe entweichen und Chromoxyd als grünes Pulver zurückbleibt. Man erhält das basische Salz durch Fällen einer Quecksilberoxydulnitratlösung mit chromsaurem Kali, das neutrale durch Kochen des basischen mit Salpetersäure.

---

## Quecksilberoxydsalze.

456. Diese sind theils löslich, theils unlöslich, in der Hitze theils unzersetzt, theils im zersetzten Zustande flüchtig, die neutralen reagiren in Lösung sauer, sind so wie die basischen farblos oder weiss, wenn die Säure farblos war, zeigen im andern Falle verschiedene Färbungen und sind sammt und sonders giftig. Die löslichen werden durch vieles Wasser in basische übergeführt, sie werden durch fixe Alkalien gelb (HgO), durch Aetzammoniak und kohlensaures Ammon weiss (Verbindung von Quecksilberoxyd mit dem gebildeten Ammonsalz), durch Jodkalium scharlachroth gefällt (HgJ, löslich im Ueberschusse des Fällungsmittels). Salzsäure und lösliche Chlormetalle fällen nicht, chromsaures Kali gibt einen gelbrothen ($3Hg_2O \cdot CrO_3$), Ferrocyankalium einen weissen (Ferrocyanqueeksilber, wird an der Luft bald blau, indem Cyanquecksilber und Berlinerblau entstehen), Ferridcyankalium einen gelben Niederschlag; Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium erzeugen, in geringer Menge zugesetzt, einen weissen (Verbindung von Schwefelquecksilber mit dem vorhandenen Quecksilberoxydsalze), in grössern Mengen einen schwarzen Niederschlag (HgS).

Zink, Kupfer, Phosphor, schweflige Säure, Zinnchlorür, u. A. m. fällen metallisches Quecksilber.

Nun die wichtigsten Quecksilberoxydsalze.

---

## Salpetersaures Quecksilberoxyd: $HgO \cdot NO_5$.

457. Eigenschaften. Das neutrale Salz erscheint theils als syrupartige, nicht krystallisirbare Flüssigkeit, deren Zusammensetzung der Formel $HgO \cdot NO_5 + 2aq.$ entspricht, theils in Form von leicht zerfliesslichen Krystallnadeln, die sich aus der salpetersauren Quecksilberoxydlösung beim Stehen über Schwefelsäure unter der Glasglocke ausscheiden und nach der Formel: $2(HgO \cdot NO_5) + aq.$ zusammengesetzt sind.

Man kennt ferner ein Salz von der Zusammensetzung $2HgO \cdot NO_5 + aq.$, welches entsteht, wenn man Quecksilberoxyd (im Ueberschusse) unter Mitwirkung der Wärme in verdünnter Salpetersäure auflöst.

Salpetersaures Quecksilberoxyd von dieser oder jener der angegebenen Zusammensetzungen ist in einer geringen Menge Wasser ohne Zersetzung löslich, geruchlos, von ätzend metallischem Geschmacke, im hohen Grade giftig, färbt so wie das Oxydulnitrat die Haut braun roth, hinterlässt nach starkem Erhitzen Quecksilberoxyd als rothes krystallinisches Pulver, gibt in wässeriger Lösung mit vielem Wasser vermischt ein weisses in Wasser unlösliches Pulver: $3HgO \cdot NO_5 + aq.$, das bei längerer Behandlung mit Wasser in das gelbe Salz $6HgO \cdot NO_5$ und endlich in Quecksilberoxyd übergeht. Am Lichte wird Quecksilberoxydnitrat gelb, indem sich basisches Salz bildet.

Darstellung. Bei Behandlung von Quecksilberoxyd mit Salpetersäure oder bei Behandlung von metallischem Quecksilber mit heisser concentrirter Salpetersäure erhält man die Lösung des salpetersauren Quecksilberoxydes, aus der dann die verschiedenen Salze wie oben angegeben erhalten werden können.

Anwendung. Chemisch und pharmaceutisch als Reagens, zu verschiedenen Darstellungen, u. dgl. In der Heilkunde bediente man sich des neutralen flüssigen Salzes als Balsamum seu Oleum hydrargyri, der wässerigen Lösung als Liquor Mercurii nitrosi Bellostii, theils als Causticum, theils auch gegen chronische Exantheme, torpide Geschwüre, Caries, u. dgl. Jetzt obsolet.

---

## Schwefelsaures Quecksilberoxyd: $HgO \cdot SO_3$.

Eigenschaften. Weisse krystallinisches Masse, geruchlos, von 458.
herb metallischem Geschmacke, zerfällt mit Wasser in Berührung in Schwefelsäure und basisch-schwefelsaures Quecksilberoxyd: $3HgO \cdot SO_3$, wird beim Erhitzen braun, beim Erkalten wieder weiss und wird in hoher Temperatur in Quecksilber, schweflige Säure und Sauerstoff zersetzt. Wasserstoffsäure zersetzen es unter Freiwerden von Schwefelsäure. Von der giftigen Einwirkung auf den Organismus gilt das von dem vorigen Präparate Gesagte, nur ist diese, da schwefelsaures Quecksilberoxyd schwer löslich ist, keine so energische.

Das angeführte basische Salz, welches früher als Turpethum minerale, Mercurius praecipitatus flavus, officinell war, ist ein citronengelbes in 2000 Theilen kaltem Wasser lösliches Pulver, das in der Glühhitze gleich dem neutralen zersetzt wird.

Darstellung. Metallisches Quecksilber wird mit überschüssiger concentrirter Schwefelsäure so lange erhitzt, bis es ganz in eine weisse Salzmasse umgewandelt ist und eine Probe mit verdünnter Salzsäure keinen weissen Niederschlag mehr gibt, was der Fall ist, wenn schwefelsaures Quecksilberoxydul gegenwärtig.

Behandelt man dieses Salz mit heissem Wasser, so bleibt der Mineralturpeth zurück.

Anwendung. Das neutrale Salz dient zur Darstellung des Aetzsublimates im Grossen, das basische wurde früher in der Medicin gegen chronische Hautkrankheiten, namentlich syphilitischer Natur, gegen Anschwellungen der Lymphdrüsen, Hoden, u. dgl. als Niesemittel bei einigen Ophthalmien, beginnendem Hydrocephalus und einigen Gehirnkrankheiten verordnet.

---

## Knallsaures Quecksilberoxyd: $2HgO \cdot Cy_2O_2$.

459. Syn. Howard's Knallquecksilber.

Geschichte. Kunkel schon kannte dieses Präparat, Howard stellte es dar und beschrieb es.

Eigenschaften. Farblose, seidenglänzende, geruchlose, süsslich-adstringirend schmeckende, nadelförmig an einander gereihte Krystalle, luftbeständig, schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich, werden bei 186° C., sowie durch Stoss, Schlag, stärkere Reibung concentrirte Schwefelsäure und sehr starke Salpetersäure unter heftiger Detonation in Quecksilberdampf, Stickstoff und Kohlensäure zersetzt. Kocht man das Knallquecksilber mit Wasser und fein zertheiltem Zink, Kupfer oder Silber, so entsteht unter Abscheidung von Quecksilber knallsaures Zinkoxyd, Kupferoxyd oder Silberoxyd.

Darstellung. Man erhält das Knallquecksilber, wenn man 1 Theil Quecksilber in 12 Theilen mässig concentrirter Salpetersäure in der Wärme auflöst und dazu 11 Theile starken Weingeist setzt. Es scheidet sich das Salz an den Wänden des Gefässes ab und unter starker Reaction entweicht Kohlensäure, Salpeterätherdampf, u. s. w.

Anwendung findet dieser Körper zur Darstellung von Zündhütchen.

---

## Schwefelquecksilber.

Quecksilber und Schwefel bilden zwei Verbindungen, nämlich:

Quecksilbersulphuret . . . $Hg_2S$
Quecksilbersulphid . . . . $HgS$.

### Quecksilbersulphuret.

Syn. Aethiops narcoticus, Pulvis hypnoticus Krilii.

Schwarzes, geruch- und geschmackloses Pulver, unlöslich in Wasser, löslich in den Laugen ätzender Alkalien, wird in der Hitze in rothes Quecksilbersulphid und Quecksilber zersetzt.

Man erhält die Verbindung durch Zersetzung eines Quecksilberoxydulsalzes mit Schwefelwasserstoff oder besser mit Schwefelammonium $Hg_2O \cdot NO_5 + AmS = Hg_2S + AmO \cdot NO_5$.

---

## Quecksilbersulphid.

460. Man kennt diesen Körper sowohl im krystallisirten, als im amorphen Zustande.

### Krystallisirtes Quecksilbersulphid.

Syn. Persulphidum vel Bisulphuretum hydrargyri, Sulphuretum Mer curii rubrum, Cinnabaris, Zinnober, rothes Schwefelquecksilber.

Geschichte. Nach Theophrastus soll Callius, ein Athenienser, den Zinnober (κιννάβαρι) ohngefähr 500 Jahre v. Chr. entdeckt haben. Man fand ihn auch in den Malereien aus alten ägyptischen Gräbern.

Vorkommen. Findet sich besonders in Idria und Almaden theils derb, theils in Rhomboëdern krystallisirt.

Eigenschaften. Der Zinnober erscheint entweder in bräunlich-rothen Stücken von faserig-krystallinischer Textur oder in durchsichtigen, rothen Krystallen des rhombischen Systems, ist geruch- und geschmacklos, luftbeständig, unlöslich in Wasser, Weingeist, Alkalien und den meisten

Säuren und von 8,12 specifischem Gewichte. Im pulverförmigen Zustande ist er scharlachroth und führt im Handel den Namen Vermillon, er ist jedoch je nach seiner Zertheilung und den Materialien seiner Gewinnung von verschiedener, theils höher rother, theils dunkler Färbung.

Von kochender concentrirter Salpetersäure, Schwefelsäure, sowie Salzsäure wird er nicht angegriffen, ist dagegen in Königswasser bei anhaltender Digestion löslich, indem sich Quecksilberchlorid und Chlorschwefel bilden. Er wird in der Hitze dunkel, fast schwarz, welche Farbe aber beim Erkalten wieder in Roth übergeht; in der Glühhitze lässt er sich in geschlossenen Gefässen sublimiren, in offenen dagegen bis zu dieser Temperatur gebracht verbrennt der Schwefel zu schwefliger Säure und Quecksilberdämpfe entweichen, worauf sich wie wir unten sehen werden eine Gewinnungsmethode des Quecksilbers gründet.

Erhitzt man Zinnober mit Kalk, Kali, Eisenfeile, Kohle, Kupfer, Zink, Blei, und einigen andern Metallen, so gehen diese Körper Verbindungen mit dem Schwefel ein und Quecksilber wird frei. Wird stark erhitzter Zinnober in kaltes Wasser geworfen, so geht er in die amorphe Modifikation, in das schwarze Schwefelquecksilber über.

Ausser der mechanischen zeigt der Zinnober gar keine anderweite Einwirkung auf den Organismus, was aus seiner vollkommnen Unlöslichkeit in den meisten Menstruis hervorgeht.

Verunreiniget findet man ihn mit Ziegelmehl, Eisenoxyd, Mennige (rother Rückstand nach dem Glühen) und rothem Schwefelarsen (Knoblauchgeruch, auf der Kohle vor dem Löthrohre erhitzt). Enthält der Zinnober Mennige, so färbt ihn Salpetersäure wegen Entstehung von Bleihyperoxyd braun.

Darstellung. Wegen seiner vielfältigen Anwendung wird der Zinnober im Grossen sowohl auf kaltem, als auch auf nassem Wege bereitet. 461.
Ersteren Falles wird Quecksilber mit gepulvertem Schwefel in Fässern, die durch gewisse Vorrichtungen gedreht werden, innig gemischt, wodurch Verbindung zu amorphem Schwefelquecksilber vor sich geht. Nach einigen Stunden werden die Fässer ihres Inhaltes entlediget und dieser einer Sublimation unterworfen. Das Sublimat ist Zinnober, der fein gemahlen in den Handel gebracht wird.

Auf nassem Wege, und zwar schön roth, erhält man das rothe Schwefelquecksilber durch Behandlung des schwarzen mit den Lösungen der Schwefelalkalien, oder durch Digestion des unten zu beschreibenden weissen Präcipitates mit Mehrfach-Schwefelammonium.

Anwendung. Meist als Malerfarbe, wozu neben dem künstlichen auch der feingemahlene reine natürliche Zinnober benutzt wird. Ausserdem bedient man sich seiner in der Pharmacie zur Darstellung einiger Pulver, in der Heilkunde, früher weit mehr als jetzt, zu Räucherungen bei syphilitischen Exanthemen, Geschwüren, u. dgl., welch sinnloses Verfahren als höchst schädlich für die Gesundheit (da sich wie oben erläutert aus Zinnober beim Erhitzen an der Luft schweflige Säure und Quecksilberdämpfe bilden), aus der Therapie zu verbannen ist.

In den Pharmakopoeen findet sich der Zinnober als Hydrargyrum sulphuratum rubrum factitium, Cinnabaris factitia, Cinnabaris, Bisulphuretum hydrargyri, verzeichnet.

---

## Amorphes Quecksilbersulphid.

Eigenschaften. Ein schwarzes, in Wasser, den meisten Säuren 462.
und Alkalien unlösliches Pulver, zeigt in der Hitze fast dasselbe Verhalten

wie der Zinnober, in den es sich in der Glühhitze verwandelt, wird von Königswasser aufgelöst, von heisser concentrirter Salpetersäure unter Ausscheidung von Schwefel zu salpetersaurem Quecksilberoxyd gelöst, geht bei Digestion mit Schwefelalkalimetallen in das rothe Sulphid über, verhält sich als Sulphosäure und bildet mit elektropositiven Schwefelmetallen krystallisirbare Sulphosalze.

Darstellung. Rein erhält man diesen Körper durch Fällen einer Quecksilberoxydsalzlösung mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium, oder durch Zusammenreiben von metallischem Quecksilber mit der Lösung eines Alkalimetallhypersulphuretes, mit Schwefel gemengt durch Zusammenreiben von Quecksilber mit Schwefel. In diesem Zustande ist er officinell als:

## Hydrargyrum sulphuratum nigrum.

Syn. Aethiops mineralis, Sulphuretum hydrargyri nigrum.

Geschichte. War den Chinesen schon vor Ankunft der Europäer in China bekannt; 1689 lehrte Harris den Mineralmohr auf trockenem Wege bereiten.

Wird nach Vorschrift der österreichischen und preussischen Pharmakopoe durch Zusammenreiben gleicher Gewichtstheile Schwefel und Quecksilber dargestellt, welche Operation so lange vorgenommen wird, bis unter der Loupe keine Quecksilberkügelchen mehr wahrzunehmen sind.

Dieses Präparat kommt mit dem amorphen Quecksilbersulphid fast ganz überein, ist ebenso unwirksam als der Zinnober und wird jetzt selten angewendet.

---

## Hydrargyrum stibiato-sulphuratum.

Syn. Hydrargyrum et stibium sulphuratum, Aethiops antimonialis, Sulphuretum hydrargyri stibiatum.

Der Spiessglanzmohr ist ein schwarzes, geruch- und geschmackloses, in Wasser unlösliches Pulver, welches überhaupt die Eigenschaften seiner Bestandtheile Schwefelantimon und Schwefelquecksilber vereiniget, in der Hitze zersetzt wird, indem Schwefelquecksilber als Zinnober sublimirt und Schwefelantimon zurückbleibt.

Nach Vorschrift der Pharm. austr. und Pharm. boruss. erhält man es durch Zusammenreiben gleicher Theile schwarzen Schwefelquecksilbers und schwarzen Schwefelantimons.

---

463. Die Chlorverbindungen des Quecksilbers sind:

Quecksilberchlorür . . . . $Hg_2Cl$
Quecksilberchlorid . . . . HgCl.

## Quecksilberchlorür.

Syn. Hydrargyrum chloratum mite, H. muriaticum mite, Protochloretum hydrargyri, Chloretum hydrargyri, Murias hydrargyri mitis, Calomel, Mercurius dulcis, Halbchlorquecksilber. — Aeltere Namen: Panacea mercurialis, Manna metallorum, Draco mitigatus, Aquila alba, Panchymagogum minerale.

Geschichte. Diese Verbindung soll den Einwohnern von Thibet schon lange bekannt gewesen sein. Im Anfange des 17. Jahrhunderts lehrten Beguin und Oswald Kroll ihre Bereitung auf trockenem, 1778 Scheele die auf hydrochemischem Wege.

Vorkommen. In der Natur krystallisirt als Quecksilberhornerz, jedoch nur selten.

Eigenschaften. Das Kalomel ist entweder ein weisses Pulver, oder durch Sublimation erhalten eine weisse, etwas durchscheinende, strahlig krystallinische Masse, die zerrieben ein gelblich weisses Pulver gibt; erscheint bisweilen auch in rhombischen Säulen. In allen diesen Fällen ist es luftbeständig, vollkommen unlöslich im Wasser, daher auch geruch- und geschmacklos, von 7,1 specifischem Gewichte, wird am Lichte gelb, später braun und es scheidet sich metallisches Quecksilber aus. Beim Stossen oder Reiben im Dunklen zeigt sich Phosphorescenz.

In der Rothglühhitze verflüchtiget sich das Quecksilberchlorür ohne vorher zu schmelzen, und die sehr schweren weissen Dämpfe schlagen sich an kalten Räumen als weisses Pulver nieder, das sich zu obbeschriebener krystallinischer Masse umändert.

Es ist unlöslich in Wasser, Weingeist und verdünnten Säuren, wird von concentrirten besonders in der Wärme angegriffen, und zwar von Salpetersäure in salpetersaures Quecksilberoxyd und Quecksilberchlorid, von Salzsäure und Königswasser in Quecksilberchlorid, von Schwefelsäure in Quecksiiberchlorid und schwefelsaures Quecksilberoxyd verwandelt. Blausäure bildet damit Cyanquecksilber und Salzsäure unter Ausscheidung von metallischem Quecksilber, ätzende und kohlensaure Alkalien ändern es, wie wir unter Quecksilberoxydul sahen, in dieses um.

Das Kalomel geht mit Chlormetallen und mit Ammoniak chemische Verbindungen ein, von denen einige löslich und krystallisirbar sind. Das als Pulvis Plumeri officinelle Gemenge von Goldschwefel und Kalomel wird im feuchten Zustande zersetzt, es entsteht Antimonchlorid und Schwefelquecksilber; dasselbe gilt auch von Gemengen aus Quecksilberchlorür und Kermes oder schwarzen Schwefelantimon.

In pharmakodynamischer Beziehung ist das Kalomel der Classe der kräftig solvirenden Mittel angehörig; es ist ferner ein Sialalogum und Cholagogum, ertheilt beim Gebrauche den Stuhlgängen eine grüne Farbe und wirkt in grossen Dosen als Laxirmittel.

Verunreinigungen kommen vor mit Quecksilberchlorid (bei Behandlung einer Probe mit Wasser löst sich jenes auf und kann in der Flüssigkeit durch die angeführten Reagentien auf Quecksilberoxydsalze nachgewiesen werden), mit basisch-salpetersaurem Quecksilberoxydul (salpetrige Dämpfe beim Erhitzen) und mit metallischem Quecksilber (war in diesem Falle länger dem Lichte ausgesetzt und ist dann grau oder braun), mit einem Worte muss reines Kalomel ein weisses Pulver sein, in der Hitze sich ohne Rückstand und ohne Entwickelung salpetriger Dämpfe verflüchtigen und darf mit Wasser oder Weingeist behandelt an diese Flüssigkeiten nichts abgeben.

Darstellung. Man erhält das Quecksilberchlorür entweder auf 464.
trockenem oder auf nassem Wege. Im ersteren Falle wird entweder ein Gemenge von metallischem Quecksilber mit Quecksilberchlorid oder ein Gemenge von schwefelsaurem Quecksilberoxyd, Quecksilber und Kochsalz der Sublimation unterworfen. $HgCl + Hg = Hg_2Cl$. — $HgO \cdot SO_3 + Hg + NaCl = Hg_2Cl + NaO \cdot SO_3$.

Die erhaltene Masse wird nun fein gepulvert, mit heissem Wasser behandelt, um den stets vorhandenen Aetzsublimat zu entfernen, dann getrocknet. Die Anwesenheit von Aetzsublimat in auf trockenem Wege dargestellten Kalomel ergibt sich leicht daraus, dass Aetzsublimat leichter flüchtig ist als Kalomel, daher im erstern Falle schon ein Theil vor Bildung des Quecksilberchlorürs entweicht, im letztern ebenfalls etwas sublimirt, da das schwefelsaure Quecksilberoxyd zuerst mit dem Kochsalze die Bestandtheile

austauscht und auf den entstandenen Aetzsublimat erst das Quecksilber einwirkt.

Auf nassem Wege erhält man das Chlorür durch Zerlegung einer Quecksilberoxydulnitratlösung mit Kochsalzsolution als weissen Niederschlag. $Hg_2O \cdot NO_5 + NaCl = Hg_2Cl + NaO \cdot NO_5$. Man sammelt am Filter, süsst aus und trocknet im Dunklen. Wurde bei der Operation ein zu grosses Wasserquantum angewendet, so entsteht basisch-salpetersaures Quecksilberoxydul, welches sich dem Kalomel beimengt.

Für die Praxis ist zu wissen nöthig, dass das auf nassem Wege erhaltene Chlorür vermöge seiner feinen Zertheilung bedeutend kräftiger wirkt, als das sublimirte.

Anwendung. In der Heilkunde innerlich als Antiphlogisticum, Solvens, Antisyphiliticum, Laxans, u. dgl. und auch äusserlich bei einigen Haut- und Augenkrankheiten. In der Chemie und Pharmacie bedient man sich dieses Präparates zur Darstellung des Quecksilberoxyduls.

---

## Quecksilberamichlorür: $Hg_2Cl + Hg_2H_2N$.

War früher als Mercurius cinereus Saunderi bekannt, ist ein grauschwarzes Pulver, das in der Hitze in $Hg_2Cl$, Hg, $H_3N$ und N zersetzt, und erhalten wird, wenn man Kalomel mit Ammoniakflüssigkeit digerirt.

$$2Hg_2Cl + 2\ H_3N = (Hg_2Cl + Hg_2H_2N) + H_4NCl.$$

---

## Quecksilberchlorid.

465. Syn. Perchloridum hydrargyri, Hydrargyrum muriaticum oxydatum, H. bichloratum corrosivum, H. muriaticum corrosivum, Murias hydrargyri corrosivus, Mercurius sublimatus corrosivus, Sublimat, Aetzsublimat, ätzender Quecksilbersublimat.

Geschichte. Den Chinesen soll der Aetzsublimat schon vor dem Erscheinen der Europäer in China bekannt gewesen sein. Ali Geber beschreibt zuerst seine Darstellung und 1700 machte Kunkel ein verbessertes Verfahren zur Gewinnung auf trockenem Wege bekannt.

Eigenschaften. Das Quecksilberchlorid krystallisirt in farblosen, glänzenden, vierseitigen Säulen, oder erscheint als feste, durchscheinende faserig-krystallinische Masse von 5,4 specifischem Gewichte, ist luftbeständig, schmilzt bei 260° C. zu einer farblosen Flüssigkeit, die bei 293° C. siedet; die schweren, sehr giftigen Dämpfe verdichten sich in kalten Räumen zu einem weissen Pulver, das beim Heisswerden der Vorlagen zu der oben beschriebenen krystallinischen Masse zusammenschmilzt und so in den Handel gebracht wird. Es ist ferner geruchlos, hat einen ätzend metallischen Geschmack, ist in 16 Theilen kaltem und 2 Theilen kochendem Wasser, in $2^1/_3$ Theilen Alkohol und 3 Theilen Aether, wie auch in Säuren löslich, reagirt in wässeriger Lösung schwach sauer; lässt in diesem oder jenem Menstruum aufgelöst am Lichte Kalomel fallen indem Salzsäure entsteht, denn: $2HgCl + HO = Hg_2Cl + HCl + O$.

Aetzende Alkalien und alkalische Erden zersetzten den Aetzsublimat unter Ausscheidung von Quecksilberoxyd, Kupfer, Eisen, Zink, Phosphor unter Abscheidung von Quecksilber, organische Substanzen, wie Zucker, Oele, unter Abscheidung von Kalomel, Eiweiss fällt aus den Lösungen einen weissen, unlöslichen Niederschlag, Chlormetalle bilden mit Quecksilberchlorid lösliche krystallisirbare Doppelsalze. Aetzsublimat geht ferner mit Quecksil-

beroxyd, Ammoniak, Phosphorwasserstoff, Schwefelquecksilber, chromsaurem Kali u. A. m. Verbindungen ein.

In kleinen Dosen gehört der Aetzsublimat zu den kräftig solvirenden Mitteln, in grossen zu den heftigsten ätzenden Giften; er bringt längere Zeit fortgebraucht Speichelfluss, bei dazu Disponirten auch Zerstörungen der Lungencapillaren und in Folge dessen Lungenblutungen hervor, und führt oft unter den Erscheinungen der chronischen Metallintoxikation zum Tode. Bei Vergiftungen mit Aetzsublimat zeigten sich Gemenge von Eisenfeile und Schwefel, Eiweisslösungen und Milch als die besten Gegengifte.

Verunreiniget findet man den Aetzsublimat mit Kalomel (Rückstand bei der Behandlung mit Wasser), im pulverförmigen Zustande verfälscht mit Kreide (Rückstand nach dem Glühen).

Darstellung. Auf trockenem Wege erhält man den Aetzsublimat durch Sublimation eines Gemenges von schwefelsaurem Quecksilberoxyd mit Kochsalz, $HgO \cdot SO_3 + NaCl = HgCl + NaO \cdot SO_3$, auf nassem durch Auflösen von Quecksilberoxyd in Salzsäure, Filtriren und Eindampfen zur Krystallisation.

Das käufliche Quecksilberchlorid wird durch Umkrystallisiren gereinigt.

Anwendung findet der Aetzsublimat in der Chemie als Reagens, u. dgl., in der Technik zum Kyanisiren des Holzes, als Vertilgungsmittel lästiger Insekten, in der Färberei und Druckerei, in der Goldarbeiter- und Hutmacherkunst, ferner als Conservationsmittel thierischer Gewebe zum Einbalsamiren von Leichnamen.

In der Medicin gibt man ihn innerlich (in sehr kleiner Dose) in der Syphilis, bei gichtisch-rheumatischen Leiden, in acuten Entzündungen, bei Scrophulosis und Caries, äusserlich bei chronischen Exanthemen, namentlich syphilitischer Natur, bei Geschwüren und einigen Augenkrankheiten.

---

## Quecksilberchlorid-Chlorammonium.

Es sind mehrere Verbindungen dieser beiden Chloride bekannt. Eine 466.
gleich zu besprechende von der Zusammensetzung: AmCl + HgCl + aq., eine andere in Rhomboëdern krystallisirende: AmCl + 2HgCl und eine dritte in langen glänzenden Nadeln erscheinende: AmCl + 2HgCl + aq.

### AmCl + HgCl + aq.

Syn. Sal Alembrothi, Sal sapientiae, Sal scientiae, Hydrargyrum et ammonium chloratum.

Eigenschaften. Das Alembrothsalz krystallisirt in farblosen, glänzenden, platten rhombischen Säulen, ist geruchlos, von salzig metallischem Geschmacke, leicht löslich in Wasser, in der Hitze unzersetzt und ohne Rückstand flüchtig, verliert an trockner Luft das Krystallwasser, behält jedoch seine Gestalt bei; es ist minder giftig als der Aetzsublimat. In seiner wässerigen Lösung wird es durch Alkalien zersetzt.

Darstellung. Man erhält diesen Körper durch Auflösen gleicher Aequivalente Salmiak und Quecksilberchlorid in Wasser und Abdampfen der Solution.

Anwendung. In der Heilkunde im aufgelösten Zustande mit mehr oder weniger Salmiak in zwei officinellen Präparaten.

#### Aqua phagadaenica decolor. (Pharm. austr.)

Syn. Liquor mercurialis.

Erhalten durch Auflösen von Aetzsublimat gr. xvj und Salmiak ℥j in destillirtem Wasser ℔iv und Filtriren der Flüssigkeit.

Liquor hydrargyri bichlorati corrosivi (Pharm. boruss.)

Syn. Liquor hydrargyri muriatici corrosivi.

Erhalten durch Auflösen von Aetzsublimat und Salmiak āā gr. xxjv in destillirtem Wasser ℔jj und Filtriren.

Beide Flüssigkeiten müssen farblos und frei von Verunreinigungen sein. — Sie werden in denselben Fällen wie Aetzsublimat angewendet.

---

## Mercurammoniumchlorid: $(HgH_3N)Cl$.

467. Syn. Quecksilberchlorid-Ammoniak: $HgCl + H_3N$.

Entsteht, wenn man zu einer heissen mit Ammoniak versetzten Salmiaklösung so lange Quecksilberchloridsolution hinzufügt, als sich der entstehende Niederschlag wieder auflöst. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich das Salz in Krystallen aus.

Es geht in der Hitze unter Verlust von Ammoniak in eine Verbindung von Mercurammoniumchlorid mit Quecksilberchlorid über, die schmelz- und destillirbar und nach der Formel: $(HgH_3N)\,Cl + HgCl$ zusammengesetzt ist, auch erhalten werden kann, wenn man Aetzsublimat im Ammoniakgase erwärmt. Das Mercurammoniumchlorid ist ein Bestandtheil des weissen Präcipitates der ältern Pharmakopöen, desshalb wurde es auch von uns hier erwähnt.

---

## Dimercurammoniumchlorid: $(Hg_2H_2N)Cl$.

468. Syn. Mercurius praecipitatus albus, Hydrargyrum amidato-bichloratum, H. bichloratum ammoniatum, H. ammoniato-muriaticum, Hydrochloras ammonicus cum oxydo hydrargyrico, Lac mercuriale, weisser Präcipitat, Quecksilberamichlorid: $HgCl + HgH_2N$.

Der weisse Präcipitat der ältern Pharmakopöen ist ein Gemenge von Dimercurammoniumchlorid mit Mercurammoniumchlorid; er führt auch den Namen schmelzbarer weisser Präcipirat, da er seines Gehaltes an Mercurammoniumchlorid wegen in der Hitze schmilzt.

Geschichte. Von Raimund Lullus im 13. Jahrhunderte entdeckt.

Eigenschaften. Der weisse Präcipitat der neuern Pharmacopöen, also das Dimercurammoniumchlorid, auch unschmelzbarer weisser Präcipitat genannt, ist ein lockeres, luftbeständiges weisses Pulver, geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser, wird durch Behandlung, schneller durch Kochen mit Wasser in ein sich ausscheidendes gelbes Pulver: $(Hg_2H_2N)\,Cl + 2HgO$ (also eine Verbindung Quecksilberoxyd mit Dimercurammoniumchlorid) und in Salmiak zersetzt, ist löslich in Säuren, Ammoniak und Ammonsalzen, gibt beim allmäligen Erhitzen in einer Retorte Ammoniak und Mercurammoniumchlorid aus und es bleibt ein rother krystallinischer Körper zurück, das Quecksilberazotchlorid: $Hg_3N + 2HgCl$. Beim raschen Erhitzen entweicht Kalomel, Stickstoff- und Ammoniakgas, denn: $3(Hg_2H_2NCl) = 3Hg_2Cl + N + 2H_3N$, in trockenem Salzsäuregase erhitzt, verwandelt er sich in Quecksilberchlorid und Salmiak; $(Hg_2H_2N)\,Cl + 2HCl = 2HgCl + H_4NCl$. Licht und Alkalien wirken auf diesen Körper zersetzend ein.

Der schmelzbare weisse Präcipitat ist von ähnlicher Beschaffenheit, nur hat er, wie der Name sagt, die Eigenschaft beim Eshitzen zu schmel-

zen. Die Einwirkung dieses Mittels auf den Organismus ist noch wenig erforscht, indess scheint sie keine bedeutende zu sein, so sehr man auch den weissen Präcipitat als grosses Gift ausgeschrieen hat. Wie sehr viele andere Körper aus dem Arzneischatze scheint auch er zu den pharmakologischen Taugenichtsen zu gehören.

Der reine weisse Präcipitat muss von den angegebenen Eigenschaften sein und sich in der Hitze ohne Rückstand verflüchtigen.

Darstellung. Man erhält den unschmelzbaren weissen Präcipitat durch Fällen einer Quecksilberchloridlösung mit Aetzammoniakflüssigkeit, Sammeln des Niederschlages, Auswaschen desselben mit wenig Wasser, dem eine kleine Quantität Aetzammoniak zugesetzt wurde, Trocknen und Aufbewahren in vor dem Lichtzutritte geschützten Gefässen. $2HgCl + 2H_3N = (Hg_2H_2N)\ Cl + H_4NCl$.

Der schmelzbare weisse Präcipitat entsteht, wenn man die Auflösung des Alembrothsalzes mit kohlensaurem Alkali fällt.
$3(H_4NCl + HgCl) + 3(NaO \cdot CO_2) = (HgH_3N)\ Cl + (Hg_2H_2)\ Cl + 3NaCl + 3HO + 3CO_2 + H_4NCl$.

Anwendung findet der weisse Präcipitat in der Heilkunde jetzt mehr selten, und nur meist äusserlich bei einigen Augenkrankheiten, chronischen Exanthemen, herpetischen und scabiösen Geschwüren.

---

Die Bromverbindungen des Quecksilbers sind den Chlorverbindungen 469.
analog, sie sind:

Quecksilberbromür: $Hg_2Br$
Quecksilberbromid: $Hg\ Br$.

Quecksilberbromür. Ist entweder eine farblose, strahlig-krystallinische Masse oder ein weisses Pulver, geruch- und geschmacklos, sublimirbar, verwandelt sich in der Rothglühhitze in schwere weisse Dämpfe ohne vorher zu schmelzen, verbindet sich mit Brommetallen zu krystallisirbaren Doppelverbindungen, verhält sich übrigens dem Kalomel ganz analog. — Man erhält diesen Körper entweder durch Sublimation eines Gemenges von Quecksilberbromid mit Quecksilber oder durch Fällen der Lösung eines Quecksilberoxydulsalzes mit Bromkaliumsolution.

Auch hinsichtlich der Wirkung auf den Organismus kommt dieser Körper mit dem Kalomel fast ganz überein und gehört dieses Umstandes wegen zu den sehr entbehrlichen Arzneien; denn es ist immer besser billige als theuere Heilkörper anzuwenden. Ueberdiess will man beim Gebrauche des Quecksilberbromürs Kolik, Erbrechen, u. dgl. üble Zufälle haben eintreten sehen.

Quecksilberbromid. Krystallisirt in farblosen, luftbeständigen, 470.
vierseitigen Prismen oder glänzenden Blättchen, ist schwieriger in kaltem, leicht in heissem Wasser, auch in Alkohol und Aether löslich, lässt sich unverändert sublimiren, wird am Lichte besonders in Lösung unter Ausscheidung von Bromür, ferner auch von Alkalien und alkalischen Erden, von Metallen, Phosphor u. A. m. zerlegt, und wirkt ganz wie Aetzsublimat auf den Organismus ein.

Ein durch den billigen Aetzsublimat überaus entbehrlich gemachtes Heilmittel.

Man erhält das Quecksilberbromid entweder durch Sublimation von schwefelsaurem Quecksilberoxyd mit Bromkalium oder durch Digestion von Brom, Quecksilber und Wasser, Filtriren, Abdampfen und Krystallisiren der Lösung.

Ebenso wie das Bromür geht auch das Bromid mit Brommetallen, Ammoniak und andern Körpern krystallisirbare Verbindungen ein.

---

## Quecksilberjodür: $Hg_2J$.

471. Syn. Hydrargyrum jodatum flavum, Mercurius jodatus flavus, Hydrargyrum subjodatum, Jodetum hydrargyrosum, Protojoduretum hydrargyri, grünes oder gelbes Jodquecksilber, jodwasserstoffsaures Quecksilberoxydul.

Eigenschaften. Das Quecksilberjodür ist ein grünlichgelbes, luftbeständiges, in Wasser und Weingeist unlösliches Pulver, zerfällt am Lichte langsam, schneller dagegen in der Hitze in metallisches Quecksilber und Quecksilberjodürjodid, bei der Behandlung mit Jodwasserstoffsäure oder löslichen Jodmetallen in Quecksilber und Quecksilberjodid. Ebenso wird es durch Salpetersäure oxydirt, durch Alkalien unter Ausscheidung von Quecksilberoxydul zersetzt.

Es gehört zu den kräftig solvirenden Mitteln, in grossen Dosen zu den ätzenden Giften, und führt wie die meisten schweren Metallverbindungen nach anhaltendem Gebrauche zur chronischen Metallintoxikation.

Verunreiniget findet man es mit Jodid, was man durch Behandlung der Probe mit Weingeist erkennen kann, der das Jodid aufnimmt.

Darstellung. Man erhält das Quecksilberjodür entweder durch Fällen einer Quecksilberoxydulsalzlösung (am besten essigsaurer, da salpetersaure bald auf das ausgeschiedene Jodür zersetzend einwirkt) mit Jodkalium oder durch Zusammenreiben von Quecksilber mit Jod unter Zusatz von Weingeist (da trocken die Einwirkung beider Körper auf einander eine zu heftige ist), was so lange vorgenommen wird, bis man unter der Loupe keine Quecksilberkügelchen mehr wahrnimmt. Die Pharm. austr. und Ph. bor. lassen 8 Theile Quecksilber mit 5 Theilen Jod auf angegebene Weise zusammenreiben und das Präparat an dunklen Orten aufbewahren.

In der Heilkunde zieht man es bei Scrophulosis, Syphilis und chronischen Exanthemen in Gebrauch.

---

## Quecksilberjodid: HgJ.

472. Syn. Hydrargyrum jodatum rubrum, H. bijodatum rubrum, Mercurius jodatus ruber, H. perjodatum, Deutojoduretum hydrargyri, rothes Jodquecksilber, hydrojodsaures Quecksilberoxyd.

Eigenschaften. Das Quecksilberjodid ist ein scharlachrothes Pulver von 6,3 spec. Gew., erscheint auch in rothen Quadratoktaëdern oder in gelben rhomboidalen Prismen, ist geschmacklos, luftbeständig, unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist, Aether, Salzsäure, den Lösungen der Jodmetalle, in Jodwasserstoffsäure und einigen Salzen. In der Hitze schmilzt es und sublimirt in der gelben Modifikation; die Krystalle gehen bei Reibung, Druck und Erschütterung in die rothe Modifikation über. Es verbindet sich mit andern Jodmetallen, mit Ammoniak, Quecksilberchlorid und einigen andern Körpern zu krystallisirbaren Salzen.

Seine Wirkungen kommen mit denen des vorigen Salzes überein, nur dass sie intensiver sind.

Verunreiniget könnte man es mit Zinnober finden, der bei der Behandlung mit Weingeist, Jodkaliumlösung oder einem andern der angeführten Menstruen zurückbliebe.

Darstellung. Am reinsten durch Fällen einer Aetzsublimatlösung

mit Jodkalium, wobei zu beachten ist, dass keiner der beiden Körper überschüssig angewendet werden darf, da sich das entstandene Jodquecksilber sonst gleich auflösen würde; (die österr. und preuss. Pharmakopoe nehmen auf Aetzsublimat ℥j Jodkalium ʒx); ferner durch Fällen einer Quecksilberchloridlösung mit Jodeisen. In beiden Fällen ist der Niederschlag bald am Filter zu sammeln, sorgfältig mit destillirtem Wasser zu waschen, und zu trocknen.

Krystallisirt, und zwar in der rothen Modifikation, erhält man es durch Verdunsten seiner Lösung in Jodkalium.

Behandelt man Quecksilber mit Jod und Weingeist, so resultirt eine geistige Quecksilberjodidsolution, aus der man das Jodid mit Wasser als rothes Pulver ausfällen kann.

Anwendung. Innerlich, mehr aber äusserlich gegen Scrophulosis, Syphilis, chronische Hautausschläge, Exsudationen, u. dgl.

Innerlich ist es am besten in flüssiger Form und zwar in der Lösung in Jodkalium anzuwenden; äusserlich bedient man sich dieses Mittels meist in Salbenform.

Unter dem Namen: Liquor Donovani war früher die Lösung einer Verbindung von Jodarsen mit Jodquecksilber in destillirtem Wasser officinell.

---

Quecksilberjodürjodid: $Hg_2J \cdot 2HgJ$. Gelbes in Wasser und 473.*
Weingeist unlösliches Pulver, lässt sich unverändert sublimiren, wird in der Hitze roth, beim Erkalten wieder gelb, und resultirt, wenn man die entsprechenden Verhältnisse Quecksilberjodid und Quecksilber zusammenreibt und die rückständige Masse behufs der Entfernung des unzersetzt gebliebenen Jodids mit Weingeist behandelt.

Kaliumquecksilberjodid: $KaJ + 2HgJ + 3aq$. Gelbe prismatische Krystalle, luftbeständig, in Weingeist, Aether und Jodkaliumsolution unverändert löslich, werden durch Wasser unter Ausscheidung von Jodquecksilber zersetzt; aus der Flüssigkeit kann dann durch Abdampfen die Verbindung: $KaJ \cdot HgJ$ erhalten werden. In der Hitze verlieren die Krystalle Wasser, schmelzen dann, und verlieren bei weiterem Erhitzen Quecksilberjodid. Man erhält sie durch Auflösen von rothem Jodquecksilber in Jodkaliumsolution und Abdampfen, wo zuerst Quecksilberjodid, dann die gewünschte Verbindung krystallisirt, oder durch Kochen von Quecksilberoxyd mit Jodkaliumlösung. $3KaJ + 2HgO = (KaJ + 2HgJ) + 2KaO$.

---

## Quecksilbercyanid: HgCy.

Syn. Hydrargyrum cyanatum vel borussicum, Mercurius zooticus, blau- 474.
saures Quecksilberoxyd.

Geschichte. Von Scheele entdeckt, von Gay-Lussac die Zusammensetzung ermittelt.

Eigenschaften. Farblose, durchsichtige, zuweilen auch undurchsichtige, vier- bis sechsseitige Prismen, die luftbeständig, geruchlos, von bitter-metallischem Geschmacke sind, sich in acht Theilen kaltem und weniger heissem Wasser, schwierig in Alkohol lösen, im trockenen Zustande erhitzt in Cyan und Quecksilber zerfallen (siehe Cyan), im feuchten dagegen metallisches Quecksilber, Ameisensäure, Kohlensäure, Ammoniak und Blausäure entwickeln, von Schwefelsäure, wie von Sauerstoffsäuren überhaupt, nur schwierig, von Wasserstoffsäuren indess leicht unter Entwicklung von Hydrocyansäure zersetzt werden.

Ebenso wird das Cyanquecksilber durch einige Metalle, durch Chlor, Jod und einige Salze zerlegt; es geht mit Cyanmetallen, Quecksilberoxyd, chromsaurem Kali, Chlormetallen, salzsauren Alkaloïden u. A. m. krystallisirbare Verbindungen ein.

Das Cyanquecksilbes gehört zu den scharf narkotischen Giften. In sehr geringer Gabe ist es ein Solvens, Sialagogum und Emeticum.

Bei Vergiftungen hat man, nach Entfernung des Giftes durch Brechmittel, Ammoniak und Opium als Antidota empfohlen.

Darstellung. Man erhält das Cyanquecksilber a) durch Auflösen von (frisch gefälltem) Quecksilberoxyd in verdünnter Blausäure: $HgO + HCy = HgCy + HO$, b) durch Kochen von Blutlaugensalzlösung mit schwefelsaurem Quecksilberoxyd: $(2KaCy + FeCy) + 2(HgO \cdot SO_3) = 2HgCy + 2(KaO \cdot SO_3) + FeCy$, c) durch Kochen von Berlinerblau mit Quecksilberoxyd. In allen diesen Fällen wird filtrirt und zur Krystallisation eingedampft.

Anwendung. In der Chemie zur Darstellung des Cyans, in der Medicin innerlich als Antisyphiliticum, ferner bei Indurationen der Unterleibsorgane und chronischen Hautleiden.

---

## Metallurgie des Quecksilbers.

475. Da das sogenannte Jungfernquecksilber, das man leicht durch Auspressen durch Ziegenleder reinigen kann, für den grossen Bedarf an diesem Metalle keineswegs ausreicht, so muss zur Quecksilbergewinnung das am häufigsten vorkommende Quecksilbererz, der Zinnober, ausgebeutet werden.

Er wird zu diesem Behufe a) in Gefässen erhitzt, die einerseits der Luft Zutritt gestatten, anderseits mit einem Systeme von Verdichtungskammern in Verbindung stehen; hierbei verbrennt der Schwefel zu schwefliger Säure und Quecksilberdämpfe gehen in die Kammern, allwo sie verdichtet werden; b) mit Eisenfeile oder Kalk destillirt; es destillirt Quecksilber über und Schwefel verbindet sich mit Eisen oder Kalk. Zu Almaden in Spanien hat man statt der Verdichtungskammern die sogenannten Aludeln, (länglich-birnförmige Gefässe die in einander stecken), zur Condensation des Quecksilbers, das, die letzte Aludel verlassend, in eine Steinrinne und von da in ein steinernes Behältniss fliesst. — Das erhaltene Quecksilber wird durch Zwilch oder Leder gepresst und in schmiedeeisernen Flaschen in den Handel gebracht.

NB. Ein Näheres über die Quecksilbergewinnung, wie über Metallurgie überhaupt in den technisch-chemischen Werken.

Reinigung des käuflichen Quecksilbers ist für chemisch-pharmaceutische, medicinische und viele technische Zwecke von Nothwendigkeit. Zu diesem Behufe wird das käufliche Quecksilber mit Eisendrehspähnen aus eisernen Retorten in mit kaltem Wasser versehne Vorlagen destillirt, wodurch der grösste Theil der Metalle aus dem Quecksilber entfernt wird. Das so gereinigte Quecksilber ist in den Pharmakopöen als Hydrargyrum depuratum vel rectificatum verzeichnet.

Durch Destillation mit Quecksilberoxyd oder durch Digestion mit Schwefelsäure oder sehr verdünnter Salpetersäure wird das Quecksilber fast ganz von den verunreinigenden Metallen befreiet, indem diese als Oxyde zurückbleiben, resp. aufgelöst werden.

## Amalgame.

Schon in der Einleitung zu den Metallen unternahmen wir es, den Begriff Amalgam auseinander zu setzen; es bleibt uns hier also nichts mehr übrig, als die wichtigsten Amalgame aufzuzählen und einer, wenn auch nur kurzen Beschreibung, zu würdigen. 476.

Das Ammoniumamalgam ist schaumartig, voluminös, zerfällt ausserhalb des Bereiches des galvanischen Stromes in Quecksilber, Ammoniak und Wasserstoff.

Das Kaliumamalgam ist silberweiss, starr, und wird durch Behandlung von Kalium mit Quecksilber erhalten, welche Körper sich energisch mit einander verbinden.

Vom Natriumamalgam gilt dasselbe.

Das Wismuthamalgam ist dünnflüssig und wird wie das Zink-, Blei-, Zinn-, Silber- und Goldamalgam durch Auflösen des betreffenden Metalles in Quecksilber erhalten.

Des Zinnamalgames bedient man sich zum Belegen von Spiegeln, des Wismuthblei- und Wismuthzinnamalgams zur Injection anatomischer Präparate, und des Kupfer- und Cadmiumamalgams zum Ausfüllen hohler Zähne.

---

Von den giftigen Wirkungen der Quecksilberverbindungen war bei den einzelnen schon hinlänglich die Rede, wir haben hier nur noch einige Worte dem Auffinden des Quecksilbers bei Vergiftungen zu schenken. 477.

Die verdächtigen Flüssigkeiten oder Gewebe werden entweder mit Salpetersäure oder mit Kalilauge unter Mitwirkung von Wärme behandelt, hierdurch die organische Substanz zerstört und im letzteren Falle das Quecksilber als Oxyd gefällt; den Niederschlag löse man in Salpetersäure. Taucht man dann in die Flüssigkeit ein blankes Kupferblech, so schlägt sich Quecksilber darauf nieder, und man erhält durch Reiben einen silberglänzenden Metallspiegel, der in der Glühhitze verschwindet.

Eine andere Probe der mit Salpetersäure behandelten Substanz wird zur Trockniss eingedampft und mit kohlensaurem Natron in einem Proberöhrchen erhitzt. Bei Gegenwart von Quecksilber schlägt sich solches in Gestalt eines aus feinen Tröpfchen bestehenden grauen Ringes an den kältern Theilen des Röhrchens nieder.

Am häufigsten von allen Mercurialien wird der Aetzsublimat zu Vergiftungen gebraucht, da er am leichtesten in die Hände des Publikums gelangt.

---

## 41. Silber.

Ag = 108.

Syn. Argentum, Luna, Diana.

Geschichte. Es war schon im grauen Alterthume bekannt. Die Alchymisten nannten es Luna und Diana und erstrebten seine Erzeugung aus den unedlen Metallen mit Hülfe des kleinen Magisteriums. 478.

Vorkommen. Das Silber findet sich gediegen in verschiedenen Formen, eingesprengt, krystallisirt, u. dgl. im Ur- und Uebergangsgebirge in Sachsen, Böhmen, Ungarn, Sibirien, Mexiko, Peru, u. A. m. Von seinen Erzen sind die wichtigsten: die Fahlerze (bestehend aus Schwefelsilber und einigen andern Schwefelmetallen), der Silberglanz: AgS, das

Rothgültigerz: $3AgS \cdot SbS_3$, der Silberkupferglanz: $Cu_2S \cdot AgS$, das Sprödglaserz: $6AgS \cdot SbS_3$, das Hornsilber: $AgCl$. — Im Bleiglanze sind oft beträchtliche Silbermengen enthalten.

Eigenschaften. Das reine Silber ist ein weisses, stark glänzendes, im hohen Grade dehn- und streckbares Metall, von 10,5 specifischem Gewichte, lässt sich zu dünnen Blättchen ausschlagen (Argentum foliatum), erleidet durch Einwirkung des Wassers keine Veränderung, und zeigt grosse Neigung zum Krystallisiren. Die Grundformen sind Würfel und Oktaëder.

Es schmilzt bei 1000° C., lässt sich in der Brennspiegelhitze, so wie auch zwischen den Kohlenspitzen einer galvanischen Batterie verflüchtigen, absorbirt im schmelzenden Zustande Sauerstoff, den es beim Erkalten unter eigenthümlichem Geräusche wieder abgibt (Spratzen des Silbers). Gibt man zu schmelzendem Silber Salpeter, so nimmt es ebenfalls eine beträchtliche Menge Sauerstoff daraus auf, der, wenn man den Tiegel in die pneumatische Wanne unter eine mit Wasser gefüllte Glocke bringt, sich vollständig in letzterer ansammeln lässt. Die Sauerstoffabsorption wird durch die Gegenwart fremder Metalle, sowie dadurch verhindert, dass man den Zutritt der Luft zum Silber durch schmelzende Medien, wie Glas, abhält. Das Silber ist bei gewöhnlicher, sowie bei hoher Temperatur an der Luft beständig, zersetzt in der Hitze das Wasser nicht, ist in Salpetersäure leicht und schon in der Kälte, ferner in heisser concentrirter Schwefelsäure löslich, wird durch heisse concentrirte Salzsäure und durch Königswasser nur schwierig angegriffen, durch Schwefelwasserstoff sehr leicht geschwärzt und in Schwefelsilber verwandelt, und verbindet sich mit Chlor, Brom, Jod und Schwefel direkt. $3Ag + 4NO_5 = 3(AgO \cdot NO_5) + NO_2$.

$$Ag + 2SO_3 = AgO \cdot SO_3 + SO_2.$$

Das gegossene Silber hat eine mattweisse, rauhe Oberfläche, die unter dem Polirstahle glänzend wird, das fein zertheilte Silber ist ein graues Pulver.

Dem thierischen Organismus gegenüber verhält sich das Silber ganz und gar wirkungslos; dagegen gehören seine Verbindungen den ätzenden Giften an. Bei Vergiftungen mit Silbermitteln erweisen sich Kochsalz (weil es unlösliches Chlorsilber erzeugt), Milch, schleimige und eiweisshaltige Getränke als die besten Antidota.

479. Darstellung. Man erhält das reine Silber, indem man käufliches in Salpetersäure auflöst, aus der Flüssigkeit durch Kochsalzlösung oder Salzsäure Chlorsilber fällt ($AgO \cdot NO_5 + NaCl = AgCl + NaO \cdot NO_5$), den Niederschlag sorgfältig auswäscht, trocknet und messerspitzenweise in einen Tiegel wirft, in welchem kohlensaures Kali schmilzt ($KaO \cdot CO_2 + AgCl = Ag + KaCl + O + CO_2$).

Nach Beendigung der Operation findet man am Boden des Tiegels einen Silberregulus, der durch Wasser oder auch mechanisch von der darüberstehenden Masse befreiet werden kann.

Rührt man frisch gefälltes und gut ausgewaschenes Chlorsilber mit Wasser an und setzt blanke Eisenblechstreifen dazu, so scheidet sich Silber aus, und die Operation ist beendet, wenn sich sämmtliches Chlorsilber in ein graues Pulver verwandelt hat. $AgCl + Fe = FeCl + Ag$.

Man wäscht nun sorgfältig und rasch, um das Eisenchlorür zu entfernen, zuerst mit einer kleinen Quantität verdünnter Salzsäure, dann mit destillirtem Wasser aus und trocknet. (Pharm. austr.)

Auch durch Kochen von frisch gefälltem Chlorsilber mit Krümelzucker und kohlensaurem oder ätzendem Kali oder Natron erhält man metallisches Silber als schwarzes Pulver (es wird hierbei Chloralkalimetall gebildet und

der Sauerstoff des Alkali oxydirt den Zucker zu Ameisensäure, die mit dem noch unzersetzten Alkali in Verbindung tritt).

Auch aus Silberoxydsalzlösungen erhält man metallisches Silber in kleinen Blättchen durch hineingestelltes metallisches Eisen, Zink oder Kupfer (Silber- oder Dianenbaum).

Anwendung. Das gefällte Siber dient zur Darstellung der reinen Silberpräparate; das Blattsilber wurde früher zum Ueberziehen von Pillen gebraucht.

---

Die Sauerstoffverbindungen des Silbers sind: 480.

Silberoxydul . . . . $Ag_2O$
Silberoxyd . . . . $AgO$
Silberhyperoxyd . . . $AgO_2$.

Silberoxydul. Ist sowohl im freien Zustande als schwarzes Pulver, als auch in Verbindung mit organischen Säuren bekannt, wird leicht zersetzt, und zerfällt sowohl durch Hitze als auch durch starke Säuren in Silberoxyd und metallisches Silber.

Silberhyperoxyd. Erhält man in schwarzen, glänzenden, oktaëdrischen Krystallen durch galvanische Zersetzung einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd am negativen Pole der Säule. Sie geben in der Hitze, sowie durch Behandlung mit Salpetersäure und Schwefelsäure Sauerstoff aus, zersetzen Salzsäure unter Chlorentwickelung, und lösen sich in Ammoniakflüssigkeit unter Freiwerden von Stickstoff.

## Silberoxyd.

Syn. Argentum oxydatum, Silberkalk.

Eigenschaften. Braunes odes schwarzes, geruch- und geschmackloses, luftbeständiges, im Wasser nur in sehr geringer Menge lösliches Pulver von hohem specifischem Gewichte, wird durch Licht, und in der Wärme schon bei 100° C. in seine Bestandtheile zersetzt, verhält sich als starke Base und äussert giftige Einwirkung auf den Organismus.

Darstellung. Durch Fällen einer Silberoxydsalzlösung mit Kalilauge oder durch Eintragen von frisch gefälltem Silberoxyd in kochende Kalilauge. In beiden Fällen wird der Niederschlag ausgewaschen und bei gelinder Wärme getrocknet.

## Silberoxyd-Ammoniak: $AgO + H_3N$,

Syn. Berthollet's Knallsilber. —

Kann auch als Ammoniumoxyd betrachtet werden, worin ein Aequivalent Wasserstoff durch ein Aequivalent Silber vertreten ist, also als: Argentammoniumoxyd $(AgH_3N)O$, analog dem Cuprammoniumoxyd.

Erscheint entweder als schwarzes Pulver oder in schwarzen Krystallen und zeichnet sich durch die Eigenschaft aus durch gelinden Druck, Stoss, Schlag, Reibung, heftig zu explodiren, es explodirt unter Wasser bei 100° C., im vollkommen trockenen Zustande schon durch blosse Berührung mit einem harten Körper.

Man erhält es entweder durch Digestion von frisch gefälltem Chlorsilber mit Aetzammoniakflüssigkeit oder durch Fällen einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak mit Kalilauge.

Dieser höchst gefährliche Körper erfordert sehr grosse Vorsicht bei der Handhabung.

---

## Silberoxydsalze.

481. Die löslichen derselben sind farblos, wenn die Säure farblos war; alle werden durch Licht und Wärme unter Ausscheidung von metallischem Silber zersetzt; sie sind meist ätzende Gifte.

Ihre Lösungen werden gefällt durch:

Kali und Natron braun (AgO),

Ammoniak ebenso, löslich im Ueberschusse des Fällungsmittels,

Kohlensaures Kali und Natron weiss ($AgO \cdot CO_2$),

Kohlensaures Ammon ebenso, löslich im überschüssigen Fällungsmittel,

Salzsäure und lösliche Chlormetalle weiss, käseartig (AgCl), leicht löslich in Ammoniak, am Lichte erst violett, dann schwarz werdend,

Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium schwarz (AgS),

Jodkalium gelb (AgJ), schwer löslich in Ammoniak,

Blausäure und lösliche Cyanmetalle weiss (AgCy), löslich in Ammoniak und Cyankalium,

Chromsaures Kali rothbraun, krystallinisch ($AgO \cdot 2CrO_3$), löslich in Ammoniak,

Ferrocyankalium weiss ($Ag_2Cfy$),

Ferridcyankalium rothbraun ($Ag_3Cfy_2$),

Arsenigsaure Alkalien gelb ($AgO \cdot AsO_3$),

Arsensaure Alkalien braun ($3AgO . AsO_5$).

Schwefelsaures Eisenoxydul, Eisen, Zink und Kupfer fällen metallisches Silber.

Quecksilber fällt auch metallisches Silber, nur verbindet sich dieses mit dem Quecksilber zu glänzenden Krystallnadeln.

---

## Salpetersaures Silberoxyd: $AgO \cdot NO_5$.

482. Syn. Argentum nitricum, Nitras argenti, Silbersalpeter.

Geschichte. War schon im 8. Jahrhunderte dem Ali Geber bekannt.

Eigenschaften. Das salpetersaure Silberoxyd krystallisirt in farblosen, luftbeständigen, glänzenden, vier- bis sechsseitigen Tafeln, von scharf metallischem Geschmacke; sie lösen sich in gleichen Theilen kaltem und weniger heissem Wasser, etwas in Alkohol und Aether, schmelzen in der Hitze zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt; wird das Erhitzen zu lange fortgesetzt, so scheidet sich metallisches Silber aus, und das Salz wird geschwärzt. In der Glühhitze wird das salpetersaure Silberoxyd ganz zersetzt, und es bleibt metallisches Silber zurück. — Die Lösungen sind farblos und neutral, werden am Lichte sowie das feste Salz geschwärzt, indem sich metallisches Silber ausscheidet.

Das salpetersaure Silberoxyd geht krystallisirbare Verbindungen ein mit einigen Cyanmetallen und mit Ammoniak.

In pharmakodynamischer Hinsicht gehört es zu den Nervenmitteln, entfaltet zumeist anitspasmodische, auch wohl tonische Wirkungen, und ist in grosser Dose ein ätzendes Gift.

Verunreiniget findet man den Silbersalpeter im krystallisirten Zustande seltener; dagegen ist er im geschmolzenen häufig verfälscht, wovon unter Höllenstein die Rede sein wird.

Darstellung. Man erhält das salpetersaure Silberoxyd durch Auflösen von reinem Silber in Salpetersäure, Abdampfen und Krystallisirenlassen

der Flüssigkeit. Aus gewöhnlichem, also kupferhaltigem Silber erhält man es rein, wenn man aus einen Theil der salpetersauren Lösung mit Kalilauge kupferoxydhaltiges Silberoxyd fällt, dieses am Filter gehörig auswäscht und mit dem übrigen Theile der salpetersauren Silberlösung digerirt; es wird Silberoxyd aufgelöst, das ganze Kupferoxyd fällt als unlöslich heraus, die ehedem grüne Flüssigkeit wird farblos und gibt beim Verdampfen farblose Krystalle des reinen Silbersalpeters.

Anwendung. In der Chemie und Pharmacie als Reagens, zur Darstellung von Präparaten u. dgl., in der Technik zum Schwarzfärben der Haare und zum Zeichnen der Wäsche, dann in der Daguerrotypie.

In der Heilkunde bedient man sich dieses Körpers äusserlich als Aetzmittel und als Tonicum bei Excrescenzen, Geschwüren und einigen Augenkrankheiten, innerlich in einigen Nervenkrankheiten, Hämorrhagieen, Schleimflüssen.

In den Pharmakopoeen ist das salpetersaure Silberoxyd in folgenden Formen enthalten:

Argentum nitricum crystallisatum. (Pharm. austr.)

Von dem so eben die Rede war.

Argentum nitricum fusum. (Pharm. austr. et boruss.)

Syn. Lapis infernalis, Nitras argenti fusus, Höllenstein. 483.

Eigenschaften. Farblose Stängelchen, am Bruche krystallinisch-strahliges Gefüge zeigend, werden am Lichte schwarz, indem sich metallisches Silber ausscheidet, und kommen in allen übrigen Eigenschaften mit dem krystallisirten Salze überein.

Darstellung. Man schmilzt krystallisirtes salpetersaures Silberoxyd in einem Porzellantiegel bei nicht allzugrosser Hitze und giesst die Flüssigkeit in eigens dazu bestimmte Formen, Höllensteinformen, Lapisformen; die erkalteten Stängelchen werden vor dem Lichte geschützt aufbewahrt.

Verunreiniget findet man den Höllenstein mit metallischem Silber, wenn er entweder am Lichte gelegen oder bei der Bereitung eine zu hohe Temperatur angewendet wurde, er ist in diesem Falle schwarz und bei der Behandlung mit Wasser bleibt das Silber zurück; ferner mit salpetersaurem Kali (nach dem Glühen bleibt neben Silber ein stark alkalischer Rückstand), salpetersaurem Kupferoxyd (die Auflösung ist grün, gibt mit Blutlaugensalz einen braunen Niederschlag und wird durch Ammoniak blau gefärbt), Kupferoxyd (der nach Behandlung mit Wasser bleibende schwarze Rückstand löst sich in Salpetersäure mit grüner Farbe auf und gibt die eben angeführten Kupferreactionen) und Chlorsilber (weisser, in Ammoniak löslicher Rückstand bei Behandlung der Probe mit Wasser).

Argentum nitricum solutum.

Durch Auflösen von Höllenstein ℈jj in destillirtem Wasser ℥jv (Pharm. austr.), auch durch Auflösen von einem Theile Höllenstein in fünfzehn Theilen destillirtem Wasser (Pharm. boruss.). — Nur als Reagens in Anwendung.

---

## Salpetersaures Silberoxyd-Ammoniak.

Man kennt zwei Verbindungen von salpetersaurem Silberoxyd mit Ammoniak, nämlich: $AgO \cdot NO_5 + 2H_3N$ und eine nach der Formel: $AgO \cdot NO_5 + 3H_3N$ zusammengesetzt; die erstere erscheint in farblosen

Krystallen, wird durch Behandlung einer concentrirten salpetersauren Silberoxydlösung mit Ammoniakgas erhalten und in wässeriger Lösung öfter als Reagens, z. B. auf freie Blausäure, arsenige Säure u. a. m. angewendet, letztere resultirt aus der Behandlung des trockenen salpetersauren Silberoxydes mit Ammoniakgas.

---

## Schwefelsaures Silberoxyd: $AgO \cdot SO_3$.

484. Weisses krystallinisches Pulver oder kleine, farblose, glänzende Krystalle, fast unlöslich in kaltem, löslich in mehr als 80 Theilen heissem Wasser; wird entweder durch Doppelzersetzung aus salpetersaurem Silberoxyd und einem schwefelsauren Alkali, oder durch Behandlung von gefälltem Silber mit heisser concentrirter Schwefelsäure erhalten und manchmal als Reagens benutzt. Es wird in der Hitze in Sauerstoff, schweflige Säure und zurückbleibendes metallisches Silber, am Lichte ebenfalls unter Silberausscheidung zersetzt, letzteren Falles geschwärzt.

Gibt mit Ammoniak die krystallisirende Verbindung: $AgO \cdot SO_3 + 2H_3N$.

---

## Kohlensaures Silberoxyd: $AgO \cdot CO_2$.

Blassgelbes, luftbeständiges, in Wasser unlösliches Pulver, wird am Lichte geschwärzt, in der Hitze unter Zurücklassung von metallischem Silber zersetzt und erhalten, wenn man salpetersaure Silberoxydlösung mit kohlensaurem Alkali fällt.

## Chromsaures Silberoxyd: $AgO \cdot 2CrO_3$.

Rothes krystallinisches, in Wasser unlösliches Pulver, gibt beim Erhitzen Sauerstoff aus und hinterlässt ein Gemenge von metallischem Silber und Chromoxyd; mit Wasser gekocht verliert es Chromsäure und geht in das neutrale Salz: $AgO \cdot CrO_3$ über, das ein grünes krystallinisches Pulver darstellt, und durch Hitze ebenso wie das saure zersetzt wird. Durch Fällen von salpetersaurer Silberoxydlösung mit saurem chromsaurem Kali erhält man das saure, durch Fällen mit neutralem chromsaurem Kali das neutrale Salz.

## $_c$Phosphorsaures Silberoxyd: $3AgO \cdot {}_cPO_5$.

Gelbes Pulver, unlöslich in Wasser, löslich in Salpetersäure, Phosphorsäure und Ammoniak, schmilzt in der Hitze, wird am Lichte zersetzt, und erhalten, wenn man salpetersaure Silberoxydlösung durch das gewöhnliche phosphorsaure Natron zersetzt: $3(AgO \cdot NO_5) + 2NaO \cdot HO \cdot {}_cPO_5 = 3AgO \cdot {}_cPO_5 + 2(NaO \cdot NO_5) + HO \cdot NO_5$.

Aus der Lösung in Phosphorsäure kann das neutrale Salz ($2AgO \cdot HO \cdot {}_cPO_5$) erhalten werden.

---

## Knallsaures Silberoxyd: $2AgO \cdot Cy_2O_2$.

485. Syn. Brugnatelli's Knallsilber.

Eigenschaften. Kleine farblose Nadeln, die bitterlich metallisch schmecken, sich in 36 Theilen kochendem Wasser lösen, und schon in kleiner Dose den Tod unter Convulsionen herbeiführen, heftiger und durch geringfügigere Anlässe als das knallsaure Quecksilberoxyd, durch den elektri-

schen Funken und durch concentrirte Schwefelsäure explodiren, an der Luft und am Lichte zersetzt werden. Alkalien scheiden aus dem Salze Silberoxyd ab und es entsteht ein nach der allgemeinen Formel: $RO \cdot AgO \cdot Cy_2O_2$ zusammengesetztes Doppelsalz.

Darstellung. Nach Liebig löst man 1 Theil Silber in 10 Theilen Salpetersäure von 1,36 specifischem Gewichte bei gelinder Wärme, giesst die Auflösung in 20 Theile Weingeist von 90%, erwärmt gelinde und lässt erkalten, wenn die Flüssigkeit zu sieden beginnt. An den Wänden des Glases schiessen Krystalle des Salzes an.

Anwendung erleidet dieser Körper zur Darstellung der Zündhütchen.

---

## Schwefelsilber: AgS.

Findet sich in der Natur als Silberglanz.

Künstlich dargestellt erscheint es entweder als schwarzes Pulver oder in bleigrauen, metallglänzenden, schmelzbaren, krystallinischen Massen, die sehr weich sind und erhitzt die Elektrizität gut leiten. Es verbindet sich mit Schwefelmetallen und wird im pulverförmigen Zustande durch Fällen einer Silbersalzlösung mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium, im geschmolzenen durch Zusammenschmelzen von Silber mit Schwefel und Erhitzen bis zum Rothglühen, wo der überschüssige Schwefel abdestillirt, erhalten.

---

## Chlorsilber: AgCl.

Syn. Argentum chloratum, Hornsilber. 486.

Eigenschaften. Das Silberchlorid ist ein weisses, luftbeständiges, in Wasser unlösliches, geruch- und geschmackloses Pulver, welches am Lichte zuerst violett, dann schwarz wird, indem sich metallisches Silber oder nach neuern Untersuchungen Silberchlorür: $Ag_2Cl$ ausscheidet; es schmilzt bei 260° C. zu einer etwas gelblichen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer farblosen, durchscheinenden, hornartigen Masse erstarrt, die so weich ist, dass sie mit dem Messer geschnitten werden kann; in der Rothglühhitze verflüchtiget es sich merklich und wird in dieser Temperatur durch Alkalien zu Silber reducirt, wie wir diess schon unter Silber sahen. Sowohl in der Hitze als auch bei gewöhnlicher Temperatur wird daraus durch einige Metalle, im letztern Falle bei Gegenwart von Wasser, Silber ausgeschieden, worauf sich eine Darstellungsmethode des gefällten Silbers gründet.

Das Chlorsilber ist leicht löslich in Aetzammoniak, in geringer Menge in Salzsäure, ferner in den Lösungen der unterschwefligsauren Alkalien, der Cyanalkalimetalle, einiger Chlormetalle und des salpetersauren Quecksilberoxydes; aus den beiden erstern und namentlich aus der ersten Lösung lässt es sich durch Verdunsten leicht in Oktaëdern krystallisirt erhalten, in welcher Form es auch in der Natur als Hornsilber, zumeist in Mexiko, vorkommt.

Es bildet mit Ammoniak und seinen übrigen eben aufgeführten Lösungsmitteln krystallisirbare Verbindungen, und scheint wenig oder gar keine besondere Einwirkung auf den Organismus zu haben, da es in den Dauflüssigkeiten fast gar nicht löslich ist; nach einzelnen Beobachtungen sollen Gaben von dreissig Gran Erbrechen veranlasst haben, was aber keineswegs von einer wirklichen chemischen Einwirkung, sondern ganz gewiss von besonderen Individualitätsverhältnissen abzuleiten gewesen sein wird. Dem

Organismus fremdartige Stoffe überhaupt können, sie mögen löslich oder unlöslich sein, bei dazu disponirten Individuen immerhin Erbrechen veranlassen.

Sollte es sich verunreiniget vorfinden, so behandelt man eine Probe mit Aetzammoniak, der das Chlorsilber auflöst, die fremden Körper, etwa Kreide und ähnliche Substanzen, zurücklässt.

487. Darstellung. Am einfachsten erhält man das Chlorsilber durch Fällen einer Silbersalpeterlösung mit Salzsäure; es scheidet sich in der sauern Flüssigkeit in käseartigen weissen Flocken aus, die sich bald zu Boden senken und durch Abgiessen von dem darüber stehenden Fluidum getrennt werden können. Man sammelt am Filter, wäscht sorgfältig aus, trocknet, und bewahrt das Präparat an einem vor dem Zutritte des Lichtes geschützten Orte auf. $AgO \cdot NO_5 + HCl = AgCl + HO \cdot NO_5$.

Anwendung. Man bedient sich des Chlorsilbers in der Löthrohrprobirkunst und in der analytischen Chemie; man versuchte auch dessen medicinische Anwendung (sehr entbehrlicher Heilkörper!). In der Technik wird es häufig zur Versilberung auf kaltem Wege gebraucht; zu diesem Behufe wird das zu versilbernde blanke Metallstück, z. B. eine Kupferplatte, mit einem feuchten Gemenge von frisch gefälltem Chlorsilber, Kreide und Kochsalz so lange eingerieben, bis die Oberfläche silberweiss geworden ist; in der Daguerrotypie kommt dieser Körper in Anbetracht.

Dass man aus Chlorsilber das reine Silber auf trockenem, wie auf nassem Wege darstellen könne, wurde unter Silber gelehrt.

---

## Bromsilber: AgBr.

Kommt in in einigen mexikanischen Silbererzen krystallisirt vor.

Es ist ein weiss-gelbliches, im Wasser unlösliches, in Aetzammoniak schwerlösliches Pulver, schmilzt in der Hitze, löst sich in den Auflösungen der unterschwefligsauren Alkalien, verhält sich im Uebrigen ganz wie das analoge Chlorsilber und wird durch Zersetzung des salpetersauren Silberoxydes mit Bromkalium erhalten.

$AgO \cdot NO_5 + KaBr = AgBr + KaO \cdot NO_5$.

## Jodsilber: AgJ.

488. Ebenfalls krystallisirt in einigen mexikanischen Silbererzen vorkommend. Blassgelbes, sowie das Vorige luftbeständiges, am Lichte dunkelwerdendes Pulver, unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Aetzammoniak, dagegen löslich in den Jodmetallsolutionen und in unterschwefligsauren Alkalien, schmilzt in der Hitze, wird durch Chlorgas wie Bromsilber zerlegt, nur dass hier Jod, oben Brom frei wird, bildet mit Jodmetallen, salpetersaurem Silberoxyd, u. A. m. krystallisirbare Verbindungen und wird durch Wechselzersetzung aus salpetersaurem Silberoxyd und Jodkalium erhalten.

---

## Cyansilber: AgCy.

Weisses, in Wasser unlösliches, luft- und lichtbeständiges Pulver, löslich in Ammoniak, Cyankalium, Blutlaugensalz und unterschwefligsauren Alkalien, damit krystallisirbare Doppelverbindungen bildend, wird in der Hitze in Cyangas und zurückbleibendes Paracyansilber, durch Sauerstoff-, wie Wasserstoffsäuren unter Entwickelung von Blausäure zersetzt, und erhalten, wenn man eine salpetersaure Silberoxydlösung mit wässeriger Blausäure präcipitirt. — $AgO \cdot NO_5 + HCy = AgCy + HO \cdot NO_5$.

## Cyansilberkalium: KaCy + AgCy.

Farb- und geruchlose, metallisch schmeckende Oktaëder, die leicht im kalten, noch leichter in heissem Wasser und auch in Alkohol löslich sind, scharf narkotisch giftig wirken, an der Luft beständig bleiben, am Lichte dunkel und durch Säuren unter Ausscheidung von Cyansilber zersetzt werden. (KaCy + AgCy) + HCl = AgCy + KaCl + HCy.

Dieses Doppelsalz resultirt aus der Behandlung von metallischem Silber mit Cyankaliumlösung unter Luftzutritt oder durch Lösen von Cyansilber oder von Chlorsilber in Cyankalium, Abdampfen, u. s. w. der Flüssigkeit.

Ag + 2KaCy + O = (KaCy + AgCy) + KaO.

AgCl + 2KaCy = (KaCy + AgCy) + KaCl.

Diese Verbindung erleidet ausgedehnte Anwendung bei der galvanischen Versilberung, auf die einzugehen nicht Gegenstand dieses Lehrbuches ist.

---

## Metallurgie des Silbers.

Im Grossen wird das Silber gewonnen: 489.

a) Durch Abtrieben. Es wird entweder das silberhaltige Blei, wie es bei der Metallurgie des Bleies in Betrachtung kommt, oder das durch Zusammenschmelzen von Blei mit den gediegen Silber enthaltenden Gesteinen gewonnene bleihaltige Silber auf einem aus porösen Steinen gebauten Heerde (Treibheerd) unter beständigem Luftzutritte erhitzt, wodurch das Blei oxydirt und als Bleiglätte entweder abfliesst oder vom Heerde aufgesaugt wird, und das metallische Silber zurückbleibt.

b) Durch Amalgamation. Man röstet die Silbererze mit Kochsalz und Schwefeleisen, wodurch Chlorsilber gebildet wird, das man mit Wasser anrührt und durch hineingelegtes Eisen daraus das Silber fällt. Dieses wird nun mit Quecksilber behandelt und aus dem entstandenen Amalgam das Quecksilber abdestillirt. — In Amerika werden die Silbererze feingemahlen, mit Kochsalz vermengt und mit Wasser befeuchtet, gerösteter Kupferkies (Magistral), der also schwefelsaures Kupferoxyd enthält, zugesetzt, und nachdem das Ganze gut durch einander gemischt, Quecksilber hinzugefügt. Durch einen sehr complicirten Process entsteht hier metallisches Silber, das mit Quecksilber in Verbindung tritt. Aus dem Amalgame wird wie oben das Silber gewonnen.

Die verunreinigenden Metalle lassen sich leicht auf die schon bekannte Art in der salpetersauren Lösung theils, theils auch vor dem Löthrohre nachweisen.

Was die Legirungen des Silbers anbelangt, so ist die allerwichtigste derselben das Münzsilber. Dieses ist so wie das Schmucksilber kupferhaltig und von dem Kupfergehalte sind viele seiner Eigenschaften, wie auch sein Werth abhängig. Die Bestimmung des Kupfergehaltes ist ein rein technisches Verfahren und muss daher vor das Forum der chemisch-technischen Wissenschaft gewiesen werden; hier ist nur das Faktum von Wichtigkeit, dass das im Handel und als Münze circulirende Silber kupferhaltig ist.

---

Kommt es darauf an Silber bei Vergiftungen, die zu allermeist mit Höllenstein vorgenommen werden, in organischen Körpern nachzuweisen, so werden diese entweder durch Salpetersäure zerstört, aus der sauren Flüssigkeit durch Kochsalz Chlorsilber gefällt und dieses mit Soda reducirt, oder man verkohlt die Körper und reducirt durch Soda. In beiden Fällen

bleibt im Tiegel oder auf der Kohle, wenn Silber vorhanden war, dieses als Regulus zurück und lässt sich an seinen Eigenschaften als solches erkennen.

---

## 42. Gold.

Au = 196,4.

490. Syn. Aurum, Sol, Rex metallorum.

Geschichte. Ist schon seit den allerältesten Zeiten bekannt. Bei den Alchymisten (wohl auch noch jetzt) spielte es eine Hauptrolle und sie strebten seine Darstellung aus unedlen Metallen mit Hülfe des grossen Magisterii an.

Vorkommen. Das Gold kommt meist gediegen, weniger in Erzen vor. Es findet sich gediegen theils im Sande einiger Flüsse, aus dem es durch Schlämmen erhalten wird (Goldwäscherei), theils krystallisirt in vielen Gesteinen eingesprengt; verbunden findet man es mit Schwefel, Antimon, Tellur, Blei, Kupfer, Silber u. A. m.

Eigenschaften. Hochgelbes, stark glänzendes Metall von 19,3 specifischem Gewichte, im hohen Grade dehn- und streckbar, sehr weich, wird durch fremde Metalle, namentlich Silber und Kupfer härter, lässt in dünnen Plättchen — deren man welche sogar von $^1/_{12000000}''$ Dicke erhalten hat — das Licht mit grüner Farbe durchscheinen, erscheint im feinzertheilten Zustande als nicht glänzendes braunes Pulver, das unter dem Polirstahle Farbe und Glanz des geschmolzenen Goldes annimmt. Es ist bei allen Temperaturen an der Luft beständig, zersetzt auch im glühenden Zustande den Wasserdampf nicht, wird von Salpetersäure, Schwefelsäure, Salzsäure und ätzenden Alkalien nicht angegriffen, dagegen von Selensäure, von Königswasser, Chlorwasser und allen Chlor entwickelnden Gemengen, wie Chromsäure und Salzsäure, Manganhyperoxyd und Salzsäure, zu Chlorgold aufgelöst; verbindet sich ferner mit Brom und Jod direkt, wird durch Mehrfach-Schwefelalkalien beim Erhitzen in Schwefelgold verwandelt und vom Quecksilber rasch aufgelöst.

Das Gold schmilzt bei 1100° C., zeigt bei dieser Temperatur eine meergrüne Farbe, lässt sich in der Brennspiegelhitze, zwischen den Kohlenspitzen einer galvanischen Batterie und im Knallgasgebläse verflüchtigen; der Dampf vergoldet die mit ihm in Berührung kommenden Metalle. Dieses Phänomen lässt sich häufig in Kirchen wahrnehmen in die der Blitz geschlagen; es sind da die Eisenstäbe an den Fenstern u. s. w. vergoldet und Goldgegenstände, wie Kreutze, verschwunden.

Beim Schmelzen dehnt sich das Gold in bedeutendem Maasse aus und zieht sich beim Erkalten wieder stark zusammen; es zeigt Neigung zum Krystallisiren und lässt sich durch Schmelzen in Würfeln erhalten.

Aus seinen Auflösungen wird das Gold durch einige Metalle, so Quecksilber, Silber, durch Phosphor, schweflige Säure, Oxalsäure, Eisenoxydulsalze und viele andere reducirende Körper metallisch abgeschieden.

Z. B. $AuCl_3 + 6(FeO \cdot SO_3) = Au + 2(Fe_2O_3 \cdot 3SO_3) + Fe_2Cl_3$.

Darstellung. Von der D. im Grossen unter Metallurgie.

Chemisch reines Gold, wie solches im pulverförmigen Zustande in der Pharm. austr. als Aurum praecipitatum purum enthalten ist, erhält man durch Fällen einer Goldchloridlösung mit reinem Eisenvitriol, Auswaschen des Niederschlages zuerst mit verdünnter Salzsäure, dann mit destillirtem Wasser.

Das Blattgold, Aurum foliatum, (Pharm. boruss.) wird in eigens

dazu bestimmten Fabriken von den Goldschlägern dargestellt, es wurde früher in der Pharmacie zum Ueberziehen von Pillen gebraucht.

Anwendung medicinischer Art findet das metallische Gold jetzt fast nicht mehr, denn was soll den ein in allen dem Organismus eigenen Menstruen vollkommen unlöslicher Körper wirken?

In der Technik bedient man sich des Blattgoldes häufig; es wird zu diesem Behufe aus Dukaten, namentlich den holländischen dargestellt.

---

## Metallurgie des Goldes.

Das im Sande der Flüsse vorkommende Gold wird durch Schlämmen, 491.
die sogenannte Goldwäscherei erhalten, das in Gesteinen eingesprengte wird aus den gepochten und gemahlenen Gesteinen mittelst Quecksilber ausgezogen und aus dem Amalgame das Quecksilber durch Destillation entfernt. Auf andere Weise gewinnt man das Gold durch die sogenannte Eintränkarbeit. Es werden die goldhaltigen Schwefelmetalle wiederholt geröstet, mit Blei zusammengeschmolzen und auf dem Treibheerde erhitzt. Es entsteht nun Bleioxyd, welches die Oxyde der fremden Metalle auflöst und mit ihnen theils abfliesst, theils vom porösen Heerde absorbirt wird; am Heerde bleibt das Gold zurück, welches noch Silber enthält. Von diesem trennt man es durch die Scheidung in die Quart; man schmilzt es nämlich mit viel Silber zusammen und behandelt die Legirung mit Salpetersäure, die das Silber auflöst und das Gold als braunes Pulver zurücklässt, das, nachdem es gewaschen, mit Borax und Salpeter zu einem Goldkorne zusammengeschmolzen wird. Borax und Salpeter dienen hier natürlich nur als Flussmittel.

Aus der salpetersauren Flüssigkeit kann durch hineingelegtes Kupfer das Silber ausgefällt werden. Behandelt man aber die Goldsilberlegirung mit Schwefelsäure, so bildet sich schwefelsaures Silberoxyd, aus dem durch Kupfer ebenfalls Silber ausgefällt und die entstandene Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd zur Kupfervitriolgewinnung benutzt werden kann.

---

Was die Goldlegirungen anbelangt, so sei hier nur erwähnt, dass die mit Kupfer das Münz- und Schmuckgold ausmachen. Das reine Gold lässt sich seiner Weichheit wegen nicht zu technischen Zwecken benutzen, daher es stets mit Kupfer oder Silber zu diesem Behufe legirt werden muss.

Zur Feuervergoldung bedient man sich des Goldamalgams. Man reibt die zu vergoldende Metallfläche mit dem Amalgame ein und glüht; es entweicht das Quecksilber und Gold bleibt als feiner Ueberzug auf dem Metalle zurück.

---

Die Sauerstoffverbindungen des Goldes sind: 492.

Goldoxydul . . . . $AuO$
Goldoxyd . . . . $AuO_3$.

## Goldoxydul.

Ist ein dunkelviolettes, in der Wärme, wie am Lichte in Goldoxyd und metallisches Gold zerfallendes Pulver, unlöslich in Wasser, gibt mit Ammoniak eine heftig explodirende Verbindung, und wird durch Behandlung von Goldchlorür mit Kalilauge erhalten.

Von Verbindungen dieses Körpers kennt man bis jetzt nur Doppel-

salze aus unterschwefligsaurem Goldoxydul und unterschwefligsauren Alkalien oder alkalischen Erden.

### Goldoxyd.

Syn. Goldsäure, Goldsafran, Metall-Bezoar.

Eigenschaften. Braunes, in Wasser unlösliches, luftbeständiges Pulver, wird in der Wärme und am Lichte unter Abscheidung von metallischem Golde zerlegt, was durch desoxydirend wirkende Körper überhaupt geschieht, so durch Weingeist, viele andere organische Substanzen, in der Hitze durch Wasserstoff unter Feuererscheinung, u. dgl. Salzsäure verwandelt es in Goldchlorid, Salpetersäure und Schwefelsäure lösen es auf, aus welchen Lösungen es durch Wasser wieder gefällt werden kann.

Seinem chemischen Verhalten nach gehört es zu den Säuren; es wird von Kali- und Natronlauge leicht zu goldsauren Alkalien aufgelöst, die krystallisirt erhalten werden können, aber sehr leicht zersetzbar sind.

In pharmakodynamischer Beziehung gehört das Goldoxyd zu den kräftig solvirenden Mitteln; man hat es indessen selten und fast nur in der Syphilis angewendet. Grössere Dosen können leicht ätzend-giftige Wirkungen entfalten.

Darstellung. Man erhält das Goldoxyd durch Digestion von Goldchlorid mit gebrannter Magnesia, Waschen der entstandenen goldsauren Magnesia und Behandeln mit verdünnter Salpetersäure, wodurch salpetersaure Magnesia entsteht, die sich in der Flüssigkeit auflöst, und Goldoxyd, das als braunes Pulver zurückbleibt, durch Waschen mit destillirtem Wasser und Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur an einem dunklen Orte.

$AuCl_3 + 4MgO = MgO . AuO_3 + 3MgCl$.

### Goldoxyd-Ammoniak: $2H_3N . AuO_3$.

493. Syn. Knallgold, Aurum fulminans.

Gelbbraunes, durch geringfügige Anlässe, wie Stoss, Druck, Erhitzung, unter heftiger Explosion in Stickstoff, Wasser, Ammoniak und Gold zerfallendes Pulver ($2H_3N . AuO_3 = N + 3HO + H_3N + Au$), welches auch durch Schwefelsäure zersetzt wird.

Man hat es in Wassersuchten, Wechselfiebern, Gehirn- und Nervenkrankheiten angewendet. In grossen Dosen ist es, wie die Goldpräparate überhaupt, ein ätzendes Gift.

Es wird durch Digestion von Goldoxyd mit Ammoniakflüssigkeit oder durch Fällen von Goldchlorid mit Ammoniak dargestellt.

---

Dem Goldoxyde entsprechende Goldlösungen, also vornehmlich die des Chlorides, sind durchsichtig, goldgelb, werden am Lichte unter Ausscheidung von metallischem Golde zersetzt und geben folgende Reactionen:

Aetzende fixe und kohlensaure Alkalien fällen gelbbraun (goldsaures Alkali),

Aetzendes und kohlensaures Ammon fällen gelbbraun (Knallgold),

Zinnsesquichlorür fällt purpurfarben (Cassius Goldpurpur),

Schwefelwasserstoff erzeugt einen schwarzen Niederschlag (Schwefelgold, löslich in Schwefelammonium),

Phosphor, viele Metalle, Eisenvitriol, schweflige Säure, Oxalsäure, Ameisensäure und viele andere reducirende Körper fällen metallisches Gold als braunes Pulver.

---

## Schwefelgold: $AuS_3$.

Schwarzes, in Wasser unlösliches Pulver, löslich in Schwefelalkalimetallen, damit Sulphosalze bildend; wird durch Fällen einer Goldsalzlösung mit Schwefelwasserstoff oder durch Erhitzen von metallischem Golde mit Mehrfach-Schwefelalkalien, im letztern Falle als Sulphosalz (Goldschwefelleber) erhalten.

---

Chlor und Gold verbinden sich in zwei Verhältnissen, von denen das eine praktisches Interesse erregt. Die Verbindungen sind: 494.

Goldchlorür . . . . $AuCl$
Goldchlorid . . . . $AuCl_3$.

## Goldchlorür.

Gelblich weisses, in Wasser unlösliches Pulver, wird am Lichte und beim Erhitzen über 200° C. unter Ausscheidung von Gold zersetzt, und erhalten, wenn man trockenes Goldchlorid so lange bei 150 bis 200° C. erhitzt, als noch Chlorentwickelung stattfindet.

## Goldchlorid.

Syn. Aurum chloratum, Murias auricus, Dreifach-Chlorgold.

Eigenschaften. Das reine Goldchlorid bildet eine rothe blättrig-krystallinische Masse, die an der Luft leicht zerfliesst, sich in Wasser, Alkohol, Aether und ätherischen Oelen löst, welche Lösungen im concentrirten Zustande gelbroth, im verdünnten roth sind und organische Substanzen braunroth färben, bei 150—200° C. Chlor entlassen und in höherer Temperatur vollständig in zurückbleibendes Gold und entweichendes Chlor zerfallen. Am Lichte wird dieser Körper sowie alle Goldpräparate unter Ausscheidung von Gold zersetzt.

Mit Salzsäure bildet das Goldchlorid eine in gelben nadelförmigen Krystallen erscheinende Verbindung, mit Chlormetallen lösliche, krystallisirbare Doppelsalze.

In kleinen Gaben ist es ein Sialalogum, Solvens, Diaphoreticum und Diureticum, in grossen Dosen ein ätzendes Gift.

Darstellung. Wird Gold in Königswasser aufgelöst und die Flüssigkeit abgedampft, so krystallisirt die Verbindung mit Salzsäure, beim weitern Verdampfen im Wasserbade entweicht Salzsäure, und beim Erkalten erstarrt das Fluidum zu wasserfreiem Goldchlorid.

Anwendung findet dieser in einigen Pharmakopoen verzeichnete Körper gegen Syphilis, Scrophulosis, Krebs, passive Wassersuchten, äusserlich als sehr theures, durch andere Substanzen leicht zu ersetzendes, Aetzmittel.

Früher war die ätherische Goldlösung als Aurum potabile officinell und galt als Universalmedicin.

---

## Natrium-Goldchlorid: $NaCl + AuCl_3 + 4aq$.

Syn. Aurum natronato-chloratum, Auro-Natrium chloratum, Aurum muriaticum natronatum, Murias auri et sodae, Sal auri Figuieri, Chlorgoldnatrium. 495.

Eigenschaften. Goldgelbe, lange, vierseitige Prismen, oder eine orangegelbe Salzmasse, luftbeständig, geruchlos, von salzig metallischem Geschmacke, leicht löslich in Wasser und Weingeist, durch Aether wird

dem Präparate Goldchlorid entzogen und es bleibt Kochsalz zurück. In der Glühhitze lässt es das Chlor des Goldchlorides fahren, es bleibt ein Gemenge von metallischem Golde und Kochsalz im Rückstande.

In pharmakodynamischer Beziehung kommt es fast ganz mit dem Goldchloride überein, nur wirkt es weniger energisch.

Verunreiniget kommt dieses Doppelsalz vor mit Salzsäure (Feuchtwerden an der Luft), mit Eisenchlorid (bekannte Reaction) und mit metallischem Golde (brauner pulveriger Rückstand bei der Behandlung mit Wasser). Das nach der Pharm. austr. bereitete muss in 10 Gran fünf Gran metallischen Goldes enthalten.

Darstellung. Nach der Pharm. austr. wird reines Gold ʒj in Königswasser aufgelöst, die Flüssigkeit im Wasserbade bis zur Trockniss eingedampft, der trockenen Salzmasse Kochsalz gr. LXXX beigemengt und das Gemenge in destillirtem Wasser gelöst. Man verdampft im Wasserbade bis zur Trockenheit, pulvert und bewahrt an einem dunklen Orte auf.

Die Pharm. boruss. lässt Gold ʒj in Königswasser lösen, die Flüssigkeit bei gelinder Wärme bis zur Syrupconsistenz bringen und erkalten, die Salzmasse in destillirtem Wasser ℥j lösen, zur Lösung eine Auflösung von Kochsalz gr. C in destillirtem Wasser ℥j hinzufügen, bei gelinder Wärme bis zur Trockenheit eindampfen, zerreiben, u. s. f. — Von der Anwendung gilt ganz das unter Goldchlorid Gesagte.

---

496. Jod und Gold verbinden sich zu:

Goldjodür . . . . . AuJ
Goldjodid . . . . . $AuJ_3$.

entsprechend den Sauerstoff und Chlorverbindungen des Goldes.

Goldjodür. Dieser Körper wurde in die französische Pharmakopoe aufgenommen und von einigen Aerzten in ähnlichen Fällen wie das Chlorgold angewendet. Er ist ein citronengelbes Pulver, welches am Lichte und bei gelinder Erwärmung allmälig, über 100° C. schnell in seine Bestandtheile zerfällt, in Wasser unlöslich ist, durch sehr viele Körper, wie Weingeist, Aether, Zucker, fette Oele, Chlor, concentrirte Säuren, u. dgl. zersetzt wird.

Man erhält das Jodür durch Fällen einer Chlorgoldlösung mit Eisenjodür, es entsteht Jod und Eisenchlorür, die aufgelöst bleiben und Goldjodür, das niederfällt. $AuCl_3 + 3FeJ = AuJ + 3FeCl + 2J$.

Der Niederschlag wird sshnell mit destillirtem Wasser gewaschen und vorsichtig getrocknet.

Goldjodid. Ist im isolirten Zustande noch nicht genau bekannt. Bei der Behandlung des vorigen Salzes mit den Lösungen der Jodmetalle entstehen unter Ausscheidung von metallischem Gold krystallisirbare Doppelverbindungen von Jodid und dem betreffenden Jodmetalle.

---

## Goldcyanür: AuCy.

Syn. Aurum cyanatum. — Aufgenommen in die französische Pharmakopoe.

Eigenschaften. Canariengelbes krystallinisches, geruch- und geschmackloses, in Wasser unlösliches, luftbeständiges Pulver, löslich in Cyanalkalimetallen, damit krystallisirbare Doppelsalze bildend. In der Hitze wird es zersetzt, durch kochende Kalilauge in Kaliumgoldcyanür unter Ausscheidung von Gold verwandelt ($KaO + 2AuCy = (KaCy + AuCy) + Au + O$).

Hinsichtlich der Wirkung ist zu bemerken, dass diese keineswegs eine bedeutende sein könne, da selbst Säuren auf das Präparat nicht einwirken. Daher ein sehr entbehrliches Heilmittel!

Darstellung. Es gibt mehrere Methoden zur Darstellung des Goldcyanürs; am besten verfährt man, wenn man eine Lösung von Kaliumgoldcyanür (KaCy + AuCy) mit Salzsäure versetzt und bis zur Trockenheit eindampft ((KaCy + AuCy) + HCl = KaCl + HCy + AuCy), den Rückstand mit Wasser behandelt, wodurch das Chlorkalium aufgelöst wird und das Goldcyanür zurückbleibt.

## Goldcyanid: $AuCy_3$ + 6aq.

Grosse, glänzende, farblose Tafeln, die sich in Wasser, Alkohol und Aether lösen, luftbeständig sind, und in der Hitze in ihre Bestandtheile zerfallen. Sie werden durch Behandlung des Cyansilber-Goldcyanids (erhalten durch Fällung des Goldcyanid-Cyankaliums mit salpetersaurem Silberoxyd) mit Salzsäure und Verdampfen der vom Niederschlage getrennten Flüssigkeit im Vacuo dargestellt.

$(AgCy + AuCy_3) + HCl = AuCy_3 + HCy + AgCl$.

---

## Kaliumgoldcyanür: KaCy + AuCy.

Eigenschaften. Sehr grosse, farblose, oktaëdrische Krystalle, geruchlos, von süsslich metallischem Geschmacke, leicht löslich in Wasser, luftbeständig, werden durch Säuren nur in der Hitze unter Abscheidung von Goldcyanür, in der Glühhitze vollständig unter Ausscheidung von metallischem Golde zersetzt. 497.

Die Wirkung auf den Organismus ist ganz gewiss eine narkotischscharfe.

Darstellung. Man erhält diesen Körper durch Auflösen von Knallgold oder Chlorgold in Cyankaliumlösung und Abdampfen. Das Salz schiesst bald in grossen Krystallen an. — Es findet

Anwendung zur galvanischen Vergoldung.

---

## Goldpurpur des Cassius.

So heisst der purpurfarbene Niederschlag, den Zinnsesquichlorürlösung — oder was dasselbe ist ein Gemenge von Zinnchlorür- mit Zinnchloridlösung — in Goldchloridlösung hervorbringt.

Trotz der Untersuchungen von Seite der berühmtesten Männer ist man zur wahren Erkenntniss der Constitution dieses Körpers noch nicht gelangt, da er von Einigen (so von Berzelius) für eine Verbindung von Zinnsesquioxyd mit einer noch nicht isolirten Sauerstoffverbindung des Goldes ($AuO_2$), nach der Formel: $AuO_2 + 2Sn_2O_3$ zusammengesetzt, von Andern für eine Verbindung von Zinnoxyd mit Goldoxydul gehalten wird.

In der Glas- und Porzellanmalerei wird der Goldpurpur häufig gebraucht, auch in der Medicin hat man seine Anwendung versucht und will ihn gegen scrophulöse Knochenleiden als besonders wirksam gefunden haben (Legrand).

---

Sollte man in den Fall kommen Gold in organischen Substanzen (bei etwa vorgekommenen Vergiftungen) nachweisen zu müssen, so wäre es am zweckmässigsten das Untersuchungsobject einzuäschern, der

Asche durch Quecksilber das metallische Gold zu entziehen, das Amalgam mit Salpetersäure zu behandeln, und das zurückbleibende, aus metallischem Golde bestehende, braune Pulver als Gold an seinen Eigenschaften zu erkennen.

---

## 43. Platin.

$Pt = 98,6.$

498. Syn. Platinum, Platina. (Der Name kommt von plata, einem spanischen Worte, Silber bedeutend).

Geschichte. Von Antonio d'Ulloa im Jahre 1736 in dem goldhältigen Sande einiger Flüsse Südamerika's entdeckt, von Wood 1741 nach Europa gebracht und von Watson und Scheffer als eigenes Metall erkannt. Berzelius, Döbereiner, Osann u. A. haben diesen Körper studirt.

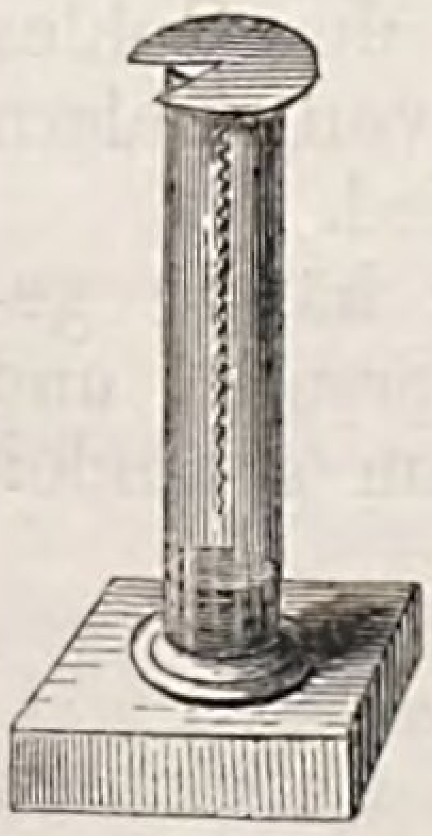
Vorkommen. Das Platin kommt in der Natur nur gediegen in Körnern vor, und zwar zumeist am Ural, in Mexiko und St. Domingo, es enthält Rhodium, Ruthenium, Iridium, Osmium, Palladium, Gold und Eisen, und wird von Kupferkies, Eisenkies, Diamant, Quarz, Zirkon, Titaneisen, Magneteisen, Chromeisen u. A. m. begleitet.

Eigenschaften. Das gehämmerte Platin ist ein silberweisses glänzendes Metall mit einem Stiche ins Graue, von 21,3 specifischem Gewichte, weich, lässt sich in dünnen Blechen mit der Scheere schneiden, ist sehr dehn- und streckbar, an der Luft bei allen Temperaturen beständig, im stärksten Ofenfeuer unschmelzbar, lässt sich in der Weissglühhitze schweissen und im Knallgasgebläse schmelzen.

Der Platinmohr, Platinschwarz, ist höchst fein zertheiltes Platin, stellt ein schwarzes Pulver dar, welches im hohen Grade die Eigenschaft besitzt Gasarten zu verdichten, welche Eigenschaft indess auch, aber im mindern Grade, dem Platinschwamme zukommt, der eine aschgraue schwammige Masse darstellt. Auf der Fähigkeit des Platinschwammes und Platinmohrs Gase zu verdichten beruhen die weltbekannten Döbereiner'schen Zündmaschinen.

1 Volum Platinschwamm nimmt an der Luft mehrere hundert Volum Sauerstoff auf und erlangt dadurch die Eigenschaft mit brennbaren Körpern zusammengebracht, diese zu entzünden. Auch das gehämmerte Platin erlangt Gasverdichtungsfähigkeit, wenn man es auf 200° C. oder darüber erhitzt.

Fig. 20.



Gibt man in ein Cylinderglas (Fig. 20) etwas Alkohol, oder besser Aether, und bringt eine an einem mit Ausschnitt versehenem Deckel befestigte Platinspirale rothglühend hinein, so fährt diese zu glühen fort, der Alkohol oder Aether werden unvollständig verbrannt und geben sauer und erstickend riechende Producte. Durch die hierbei statt findende Wärmeentwickelung bleibt der Draht so lange glühend bis der sämmtliche Alkohol oder Aether verschwunden ist. Man sieht also, dass Platin vermöge seiner physikalischen Eigenschaften zu den kräftig oxydirenden Körpern gehört. Belege für die Richtigkeit dieses Satzes hat uns die specielle Chemie hinlänglich geliefert, und wir haben nicht verabsäumt die wichtigsten derselben diesem Buche einzuverleiben. Wir erwähnen noch des interessanten Expe-

rimentes, dass Platinmohr mit einem Tropfen absolutem Alkohol in Berührung gebracht ins Glühen kommt und den Alkohol entzündet.

Reines Platin wird von Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure nicht angegriffen, dagegen in der Hitze durch Königswasser und alle Chlor entwickelnden Gemenge zu Platinchlorid aufgelöst; auch Jod, Brom, Arsen, Schwefel, Phosphor, Kohle, Kieselsäure, ätzende und salpetersaure Alkalien, namentlich Lithion, endlich Schwefelalkalimetalle greifen in der Hitze das Platin stark an, daher man sich zu hüten hat Platin mit solchen Körpern in Berührung zu bringen.

Mit Silber legirtes Platin ist in Salpetersäure löslich.

Der Platinmohr verliert seine Eigenschaft Gase zu verdichten beim längeren Liegen an der Luft; ein solcher wird durch Behandlung mit Schwefelsäure und Ausglühen wieder brauchbar gemacht.

*Darstellung.* Der *Platinmohr* wird erhalten: 499.

a) wenn man Platinchloridlösung mit kohlensaurem Natron und Traubenzucker kocht. Hierbei entsteht zuerst Platinoxyd und Kochsalz, der Sauerstoff des erstern verbrennt den Zucker zu Kohlensäure und Wasser, und es scheidet sich metallisches Platin in höchst fein zertheilter Gestalt, also als Platinschwarz, aus; der Vorgang lässt sich veranschaulichen durch folgende Gleichungen:

$$PtCl_2 + 2(NaO \cdot CO_2) = PtO_2 + 2NaCl + 2CO_2.$$

$$12PtO_2 + C_{12}H_{12}O_{12}\ (\text{Zucker}) = 12Pt + 12CO_2 + 12HO.$$

b) Durch Zusammenschmelzen von Platin mit Zink und Behandlung der Legirung mit verdünnter Schwefelsäure, und schlüsslich mit verdünnter Salpetersäure; das Platinschwarz bleibt rein zurück.

Der *Platinschwamm* resultirt, wenn man den *Platinsalmiak*, einen aus Platinchlorid und Salmiak bestehenden gelben Körper, dessen wir schon bei den Reagentien auf Ammon Erwähnung thaten, glüht.

$$AmCl + PtCl_2 = AmCl + 2Cl + Pt.$$

Im *Grossen* wird das Platin aus dem Platinsande, dem einzigen Materiale zu seiner Darstellung, meist nach der folgenden Methode erhalten.

Der platinhältige Sand wird durch Waschen (Schlämmen) von dem grössten Theile der beigemengten Mineralien befreiet, und falls er goldhaltig ist, das Gold durch Quecksilber entfernt. Man digerirt nun mit kaltem Königswasser, wodurch das Eisen, das Kupfer und das etwa noch vorhandene Gold entfernt werden.

Der Rückstand besteht aus Platin, Palladium, Rhodium, Iridium Osmium und Ruthenium; er wird nun mit Königswasser gekocht, die Lösung mit kohlensaurem Natron neutralisirt und gelöstes Cyanquecksilber hinzugefügt, wodurch Palladium als Cyanpalladium gefällt wird, welches beim Glühen reines Palladium gibt.

Die vom Cyanpalladium abfiltrirte Flüssigkeit versetzt man mit Salmiaklösung, es fällt Platinsalmiak nieder, der durch Glühen Platinschwamm liefert. Die rückständige Flüssigkeit kann nun auf die andern Platinbegleiter verarbeitet werden. Wir wollen bei den folgenden Metallen Andeutungen hierzu geben.

Das so erhaltene Platin ist iridiumhältig, was für die meisten Zwecke nichts schadet. Um indess iridiumfreies Platin zu erhalten, versetzt man nach *Berzelius* die Auflösung des gemeinen Platins in Königswasser mit Chlorkalium, wäscht den Niederschlag, der aus Kalium- und Iridiumplatinchlorid besteht, mit Chlorkaliumlösung und glüht ihn mit kohlensaurem Kali; es wird Platin metallisch, das Iridium als Sesquioxyd ausgeschieden. Behandelt man nun den Rückstand mit Königswasser, so nimmt dieses das

Platin auf; aus der Lösung kann durch Salmiak Platinsalmiak und aus diesem durch Glühen Platinschwamm erhalten werden.

Um aus dem Platinschwamme compactes Platin zu machen, wird dieser mit Wasser angefeuchtet und in einem stählernen Cylinder durch Pressen auf ein kleines Volum gebracht und zusammenhängend gemacht. Man erhitzt ihn nun zum Weissglühen und schweisst die einzelnen Theilchen durch Hämmern auf dem Ambosse zusammen; so erst ist das Platin geeignet zur Darstellung von Blechen, Drähten, Münzen und andern Geräthschaften verwendet zu werden.

Anwendung. In der Chemie zu den verschiedensten Versuchen, zur Darstellung der Platin-Präparate, in der Technik zur Erzeugung von Blechen, Drähten, Tiegeln, Retorten, u. dgl. m.; im Allgemeinen ist seine Anwendung eine sehr ausgedehnte, denn es wird ja von keiner der gewöhnlichen Säuren angegriffen und ist im Ofenfeuer unschmelzbar.

---

500. Von Sauerstoffverbindungen des Platins kennt man heutzutage:

Platinoxydul . . . . $PtO$
Platinoxyd . . . . . $PtO_2$.

Platinoxydul. Schwarzes, in Wasser unlösliches Pulver, welches beim Glühen in seine Bestandtheile zerfällt, als Hydrat sich in Säuren löst, damit die Platinoxydulsalze bildend, es wird durch heisse Salzsäure, wie auch Kalilauge in Platinoxyd und Platin verwandelt.

Man erhält das Hydrat dnrch Digestion des Platinchlorürs mit Kalilauge. Die Platinoxydulsalze sind noch wenig bekannt; bemerkenswerth ist, dass in den Doppelsalzen des schwefligsauren Platinoxyduls mit schwefligsauren Alkalien das Platin durch die gewöhnlichen Reagentien nicht nachgewiesen werden kann.

Platinoxyd. Wasserfrei ein braunes, als Hydrat ein rothbraunes Pulver, luftbeständig, unlöslich in Wasser, zerfällt in der Glühhitze in seine Bestandtheile und verbindet sich mit Basen, wie auch mit Säuren.

Wird als Hydrat erhalten, wenn man salpetersaures Platinoxyd mit Kali oder Natronlauge fällt; wasserfrei, wenn man das Hydrat vorsichtig erhitzt. — Mit Ammoniak verbindet sich das Platinoxyd zu Knallplatin.

Die Platinoxydsalze und die ihnen entsprechenden Haloïdverbindungen des Platins werden in der Glühhitze unter Ausscheidung von metallischem Platin zerlegt, sind sämmtlich giftig, und werden in Lösungen gefällt durch

Kalilauge das Platinchlorid gelb ($KaCl + PtCl_2$), die Amphidsalze braun (Platinoxydhydrat),

Ueberschüssige Natronlauge braungelb (Platinoxyd-Natron),

Ammoniak die Platinchloridlösung gelb ($AmCl + PtCl_2$),

Schwefelwasserstoff allmälig, Schwefelammonium also gleich schwarz ($PtS_2$), löslich in Schwefelammonium;

Zinnchlorür gibt braunrothe Färbung,

Salpetersaures Quecksilberoxydul ziegelroth,

Salpetersaures Silberoxyd hellgelb.

Metallisches Zink, in der Siedehitze auch Eisenvitriol und ameisensaures Alkali fällen metallisches Platin.

---

501. Die Schwefelverbindungen des Platins entsprechen hinsichtlich ihrer Zusammensetzung den Sauerstoffverbindungen. Das Sulphuret: $PtS$ resultirt beim Glühen des Platinsalmiaks mit Schwefel unter Abschluss der

Luft und ist metallglänzend, das Sulphid: $PtS_2$ ist eine schwaache Sulphosäure und entsteht durch Fällen von Platinchlorid mit Schwefelammonium.

---

Platinchlorür: PtCl. Bleibt als dunkelgrünes, in Wasser unlösli- 502.
ches Pulver beim Erhitzen von Platinchlorid im Oelbade zurück; letzteres verliert nämlich bei dieser Gelegenheit ein Aequivalent Chlor.

Es bildet mit Chloralkalimetallen lösliche Doppelsalze.

Platinchlorid: $PtCl_2$. Wasserfrei eine braunrothe, wasserhältig eine rothe Krystallmasse, die sich in Wasser mit gelber Farbe löst, ebenso auch in Alkohol und Aether löslich ist, organische Substanzen, z. B. die Epidermis, purpurroth färbt, geruchlos, aber von metallischem Geschmacke ist, bei 200° C. ein Aequivalent Chlor verliert, in Platinchlorür übergeht, in noch höherer Temperatur des ganzen Chlorgehaltes verlustig geht und metallisches Platin zurücklässt. Verbindet sich mit Chlormetallen zu meist krystallisirbaren Doppelsalzen und wird durch Auflösen von Platin in kochendem Königswasser und Abdampfen erhalten.

Man bedient sich seiner Lösung als Reagens auf Kali- und Ammonsalze.

---

### Kaliumplatinchlorid: KaCl + $PtCl_2$.

Ist der gelbe krystallinische Niederschlag, den Platinchlorid in den Lösungen der Kalisalze erzeugt. Stellt getrocknet ein gelbes, aus sehr kleinen Oktaëdern bestehendes Pulver dar, welches in Aetzkalilauge mit gelber Farbe, in Wasser in sehr geringer Menge löslich, in Alkohol unlöslich ist und beim Glühen Chlor entlässt; es bleibt ein Gemenge von Chlorkalium mit metallischem Platin zurück.

---

### Natriumplatinchlorid: NaCl + $PtCl_2$ + 6aq.

Syn. Platinum muriaticum natronatum, Murias platini et sodae. 503.

Eigenschaften. Durchsichtige, hellbgelbe Prismen, luftbeständig, leicht löslich in Wasser und Weingeist, werden durch Glühen in entweichendes Chlor und ein zurückbleibendes Gemenge von metallischem Platin und Kochsalz zersetzt.

In grössern Dosen ist dieses Salz ein ätzendes Gift, in kleinern scheint es ein dem Chlorgoldnatrium analoges Solvens zu sein.

Darstellung. Die gemengten neutralen Lösungen von Platinchlorid und Kochsalz werden mit einander gemengt und die Flüssigkeit durch Abdampfen zum Krystallisiren gebracht. — Medicinische

Anwendung fand das Platinchloridnatrium bei chronischen Blennorhoeen, in der Syphilis und Epilepsie.

---

### Ammoniumplatinchlorid: AmCl + $PtCl_2$.

Syn. Platinsalmiak.

Gelbes, krystallinisches, aus kleinen Oktaëdern bestehendes Pulver, löslich in Ammoniak, sehr schwer löslich in Wasser, in Weingeist unlöslich, wird in der Glühhitze unter Entweichen von Chlor und Chlorammonium und Zurückbleiben von metallischem Platin zersetzt und durch Fällen einer Ammonsalzlösung mit Platinchlorid erhalten.

Kocht man metallisches Kupfer mit einer Lösung dieser Substanz in salmiakhältigem Wasser, so wird das Kupfer platinirt.

## 44. Palladium.

$Pd = 53{,}2.$

504. Geschichte. Von Wollaston 1803 im gediegenen Platin entdeckt.

Vorkommen. Bis jetzt hat man es im Platinsande, einigen Goldsorten Brasiliens und am Harze in selenhaltigen Erzen gefunden.

Eigenschaften. Das Palladium ist ein silberweisses, glänzendes, etwas ins Graue spielendes Metall von 11,8 specifischem Gewichte, sehr dehn- und streckbar, strengflüssig, im gewöhnlichen Ofenfeuer unschmelzbar, dagegen weicher und leichter schweissbar als das Platin. Das natürlich vorkommende erscheint in sechsseitigen Tafeln krystallisirt.

Es ist luftbeständig, läuft beim Erhitzen bläulich an, indem es sich mit einer Oxydschichte überzieht, die beim stärkern Erhitzen vollständig verschwindet, bedeckt sich in der Flamme der Spirituslampe mit schwarzen Auswüchsen, die aus Kohlenstoffpalladium bestehen und in stärkerer Hitze ihren ganzen Kohlenstoff verlieren. Vom Schwefelwasserstoff wird das Palladium nicht angegriffen (Unterschied von Silber), durch Jodtinktur, was sehr charakteristisch ist, geschwärzt, indem Jodpalladium entsteht (Unterschied von Platin).

Das Palladium wirkt auf Wasser nicht ein, es wird von Schwefelsäure und Salpetersäure zu Oxydulsalz, von Salzsäure und Königswasser zu Chlorür aufgelöst, welche Lösungen braunroth erscheinen.

$Pd + 2SO_3 = PO \cdot SO_3 + SO_2. — 3Pd + 4NO_5 = 3(PdO \cdot NO_5) + NO_2.$ —

Darstellung. Aus dem natürlichen Platin erhält man das Palladium auf die unter Platin beschriebene Weise. Aus dem brasilianischen Golde wird es durch Auflösen dieses Körpers in Königswasser, Neutralisiren der Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron und Fällen mit Cyanquecksilber als Cyanpalladium erhalten. Dieses hinterlässt nach dem Glühen reines Palladium.

Aus der Auflösung des Palladiums in Königswasser fällt Salmiak Chlorammoniumpalladium (Palladiumsalmiak), der nach dem Glühen das Palladium als schwammartige graue Masse zurücklässt (Palladiumschwamm). Diese gibt, auf dieselbe Weise wie der Platinschwamm behandelt, compactes Palladium.

Anwendung hat dieses Metall, wegen seiner Eigenschaft durch Schwefelwasserstoff nicht geschwärzt zu werden, in der Technik zu Gradeintheilungen bei physikalischen und astronomischen Instrumenten und als Draht in der Zahntechnik zum Befestigen künstlicher Zähne gefunden.

---

505. Palladiumsuboxyd: $Pd_2O$. Schwarzes Pulver, welches beim Glühen in Palladium und Sauerstoff zerfällt und durch Erhitzen des Oxyduls erhalten wird.

Palladiumoxydul: PdO. Schwarzes Pulver, bildet mit Säuren, in denen es sich im wasserfreien Zustande nur schwierig löst, die Palladiumoxydulsalze und wird durch Erhitzen des salpetersauren Palladiumoxyduls erhalten.

Palladiumoxyd: $PdO_2$. Schwarzer, nicht sehr genau gekannter Körper, der mit Säuren keine Salze bildet.

### Palladiumoxydulsalze.

Diese sind theils löslich, theils unlöslich in Wasser, von brauner oder

braungelber Farbe, sind schwer krystallisirbar, werden leicht zersetzt und in ihren Lösungen gefällt durch

Fixe Alkalien dunkelbraun (basisches Palladiumoxydulsalz),

Schwefelammonium und Schwefelwasserstoff ebenso (PdS),

Jodkalium schwarz (PdJ), Cyanquecksilber gelblich-weiss (PdCy), löslich in Ammoniak.

Durch Ammoniak werden die Lösungen farblos, weil farblose Doppelsalze entstehen, durch viele Metalle und reducirende Körper wird Palladium metallisch niedergeschlagen.

---

Palladiumchlorür: PdCl. Wasserfrei eine schwarzbraune krystal- 506.
linische Masse, wasserhaltig: PdCl + 2aq. kleine luftbeständige prismatische Krystalle von braungelber Farbe darstellend, zerfällt in der Hitze in Subchlorür und Metall, in noch stärkerer Hitze in Metall und Chlor.

Wird durch Auflösen von gefeiltem oder schwammartigem Palladium in heisser Salzsäure und Abdampfen erhalten.

Palladiumchlorid: $PdCl_2$. Ist im festen Zustande nicht, nur in dunkelbrauner Lösung bekannt, die man durch Auflösen des Chlorürs in Königswasser erhält.

Ammoniumpalladiumchlorid: $AmCl + PdCl_2$. Zinnoberrothes, aus kleinen Oktaëdern bestehendes Pulver, welches in der Hitze Chlor und Chlorammonium fahren und Palladium zurück lässt.

Dieser Körper, auch Palladiumsalmiak genannt, wird durch Fällen der Palladiumchloridlösung mit Salmiak erhalten.

Palladiumjodür: PdJ. Schwarzes, in Wasser unlösliches Pulver, das in der Hitze seines ganzen Jodgehaltes verlustig geht, Palladium zurücklässt, und durch Fällen einer Palladiumoxydullösung mit Jokalium erhalten wird.

Es bildet mit Jodmetallen krystallisirbare Doppelverbindungen.

Palladiumcyanür: PdCy. Graugelbes Pulver, zerfällt in der Hitze in seine Bestandtheile, wird durch Wechselzersetzung eines Palladiumoxydulsalzes durch Cyanquecksilber als gelblich weisser Niederschlag erhalten, der beim Trocknen Wasser verliert und die beschriebene Farbe annimmt.

---

## 45. Iridium.

Ir = 98,5.

Geschichte. 1803 von S. Tennant entdeckt. 507.

Vorkommen. Von diesem war schon unter Platin die Rede.

Eigenschaften. Silberweiss, stark glänzend, strengflüssiger als Platin, lässt sich in kleinen Mengen zwischen den Polen einer sehr kräftigen galvanischen Batterie schmelzen, ist von 15,9 specifischem Gewichte, im compacten Zustande unlöslich in Säuren, lässt sich so wie Platin auch in einem fein zertheilten Zustande, als Iridiummohr, erhalten, der dem Platinmohre ähnliche Eigenschaften besitzt, an der Luft erhitzt oxydirt, durch Königswasser gelöst und durch schmelzenden Salpeter oxydirt wird. Das compacte Iridium ist in keiner Säure löslich; es wird aus dem unten zu besprechenden Iridiumsalmiak ganz so wie das Platin aus dem Platinsalmiak erhalten.

Darstellung. Das Iridium wird aus dem bei der Behandlung des gereinigten Platinsandes mit kochendem Königswasser bleibenden Rück-

stande, der zumeist aus Osmium-Iridium besteht, erhalten, indem man selben in ein schmelzendes Gemenge von Aetzkali und chlorsaurem Kali einträgt, einige Zeit erhitzt, dann mit Wasser behandelt, welches osmiumsaures und rutheniumsaures Kali aufnimmt und Iridiumoxyd gemengt mit dem noch unzersetzten Osmium-Iridium zurücklässt. Durch Schlämmen wird das leichtere Iridiumoxyd von dem schwerern Osmium-Iridium getrennt und sofort auf Iridium verarbeitet.

---

Von Sauerstoffverbindungen des Iridiums sind bekannt:

Iridiumoxydul . . . . . IrO
Iridiumsesquioxyd . . . . $Ir_2O_3$
Iridiumoxyd . . . . . . $IrO_2$
Iridiumsäure . . . . . . $IrO_3$.

Chlorverbindungen sind:

Iridiumchlorür . . . . . IrCl
Iridiumsesquichlorid . . . $Ir_2Cl_3$
Iridiumchlorid . . . . . $IrCl_2$.

Erwähnenswerth ist der Iridiumsalmiak, d. i. die Verbindung des Iridiumchlorids mit Chlorammonium: $AmCl + IrCl_2$.

Er ist ein in Wasser sehr schwer lösliches, rothes, krystallinisches, aus kleinen Oktaëdern bestehendes Pulver, welches in der Hitze Chlor und Chlorammonium verliert und Iridium zurücklässt.

Man erhält diesen Körper durch Fällen einer Iridiumchloridlösung mit Salmiak.

Praktisches Interesse hat das Iridium und seine Verbindungen bisher noch nicht erregt.

---

## 46. Rhodium.

Rh = 52,1.

508. Geschichte. 1803 von Wollaston entdeckt.

Vom Vorkommen war unter Platin die Rede.

Eigenschaften. Silberweisses, sehr sprödes, pulverisirbares, nur im Knallgasgebläse schmelzbares Metall von 11,0 specifischem Gewichte, nicht schweissbar, luftbeständig, wird von keiner Säure angegriffen, nur beim Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali in schwefelsaures Rhodiumoxydkali und beim Erhitzen mit Kochsalz im Chlorgasstrome in lösliches Chlornatriumrhodium verwandelt.

Es bildet mit Sauerstoff ein Sesquioxyd: $Rh_2O_3$ und ein Oxyd: $RhO_2$, mit Chlor ein Sesquichlorid: $Rh_2Cl_3$ und ein Chlorid: $RhCl_2$. Das Sesquioxyd gibt mit Säuren roth oder braun gefärbte Salze, das Sesquichlorid mit Chloralkalimetallen Doppelsalze.

Es wird aus der Flüssigkeit gewonnen, die nach Ausfällung des Platins und Palladiums zurückbleibt.

---

## 47. Ruthenium.

Ru = 52,1.

309. Geschichte. Von Clauss entdeckt.

Vorkommen. Im Platinsande, wie wir unter Platin bemerkten.

Eigenschaften. Grauweisses, glänzendes, poröses, leicht pulverisirbares Metall von 8,6 specifischem Gewichte, ist so strengflüssig, dass es im Knallgasgebläse nur zusammensintert, wird durch Glühen an der Luft, sowie mit Salpeter, im erstern Falle zu Sesquioxyd, im letztern zu Rutheniumsäure oxydirt, von keiner Säure, von Königswasser nur in geringem Maasse angegriffen.

Die Sauerstoffverbindungen sind:

| | |
|---|---|
| Rutheniumoxydul . . . . | $RuO$ |
| Rutheniumsesquioxyd . . | $Ru_2O_3$ |
| Rutheniumoxyd . . . . | $RuO_2$ |
| Rutheniumsäure . . . . | $RuO_3$. |

Das Rutheniumoxyd ist eine Base; die Rutheniumsäure ist nicht im isolirten Zustande, sondern nur in Verbindung mit Basen bekannt.

Von Chlorverbindungen kennt man:

| | |
|---|---|
| Rutheniumchlorür . . . | $RuCl$ |
| Rutheniumsesquichlorid . | $Ru_2Cl_3$ |
| Rutheniumchlorid . . . | $RuCl_2$. |

Das Rutheniumchlorid kennt man nur in Verbindung mit Chloralkalimetallen.

Man erhält das metallische Ruthenium durch Reduction des glühenden Oxydes mit Wasserstoff.

## 48. Osmium.

$Os = 99,4$.

Geschichte. Von S. Tennant entdeckt. 510.

Vorkommen. Meist als Osmium-Iridium im Platinsande.

Eigenschaften. Das Osmium ist ein silberweisses, sprödes, leicht pulverisirbares, bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständiges Metall von 10,0 specifischem Gewichte, im feinzertheilten Zustande pyrophorisch, verbrennt auch im compacten Zustande, wenn man es an der Luft erhitzt, zu flüchtiger Osmiumsäure, verbindet sich mit Chlor und einigen andern Körpern direkt und unter Feuererscheinung, wird von Salpetersäure, sowie von Königswasser zu Osmiumsäure oxydirt und aufgelöst, und ebenso durch schmelzende Alkalien in osmiumsaures Alkali verwandelt.

Darstellung. In cohärenten Massen erhält man das Osmium durch Glühen des Chlorammonium-Osmiamids: $AmCl + OsO_2 . H_2N$ im Wasserstoffstrome. Erwärmt man die Salzsäure enthaltende Lösung der Osmiumsäure mit ameisensaurem Kali, so wird Osmium als schwarzes höchst fein zertheiltes Pulver reducirt.

Die Sauerstoffverbindungen des Osmiums sind:

| | |
|---|---|
| Osmiumoxydul . . . . | $OsO$ |
| Osmiumsesquioxyd . . . | $Os_2O_3$ |
| Osmiumoxyd . . . . . | $OsO_2$ |
| Osmige Säure . . . . | $OsO_3$ |
| Osmiumsäure . . . . . | $OsO_4$. |

Das Oxydul und Sesquioxyd sind indifferente Körper, das Osmiumoxyd eine Base, die beiden letzten Verbindungen sind, wie schon der Name sagt, Säuren, von denen die eine, die osmige Säure, noch nicht im isolirten Zustande bekannt ist.

Die Salze der osmigen Säure sind in Wasser löslich und krystallisirbar, erscheinen meist roth gefärbt, gehen besonders in wässeriger Lösung an der Luft leicht in osmiumsaure Salze über, werden in der Hitze zersetzt, und sind nach der allgemeinen Formel: $RO . OsO_3$ zusammengesetzt.

Wird die Lösung des osmigsauren Kali mit Aetzammoniak versetzt, so scheidet sich Omiamid: $OsO_2 \cdot H_2N$ aus; behandelt man Statt mit Aetzammoniak mit Salmiak, so fällt der gelbe Körper nieder, dessen man sich zur Darstellung des metallischen Osmiums bedient, das Chlorammonium-Osmiamid: $AmCl + OsO_2 \cdot H_2N$.

Man erhält die osmige Säure, wenn man die der Osmiumsäure mit Weingeist vermengt, wodurch sie reducirt wird.

Osmiumsäure. Bildet farblose Prismen, die einen durchdringend stechenden Geruch und einen scharfen, brennenden Geschmack besitzen, in Wasser, Weingeist und Aether löslich sind, in der Hitze schmelzen und destilliren, und erhalten werden, wenn man über gelinde erhitztes metallisches Osmium einen Strom Sauerstoffgas leitet; an kalten Räumen setzen sich die Krystalle ab. Die Osmiumsäure gehört zu den schwachen Säuren, sie geht mit Stickstoffosmium: OsN eine Verbindung ein und wird zu Osman-Osmiumsäure: $OsO_4 \cdot OsN$, die eine gepaarte Säure ist, und mit Basen krystallisirbare, explosive Salze gibt. (Den Begriff der gepaarten Säuren gibt die organische Chemie.)

Von den Chlorverbindungen des Osmiums sind

| | |
|---|---|
| Osmiumchlorür . . . . | OsCl |
| Osmiumsesquichlorid . . | $Os_2Cl_3$ |
| und Osmiumchlorid . . . . | $OsCl_2$ |

im isolirten Zustande, das

| | |
|---|---|
| Osmigs Chlorid . . . . | $OsCl_3$ |

nur in Verbindung mit andern Körpern bekannt.

---

**Ende des ersten Bandes.**

Die Salze der osmigen Säure sind in Wasser löslich und krystallisirbar, erscheinen meist roth gefärbt, gehen besonders in wässeriger Lösung an der Luft leicht in osmiumsaure Salze über, werden in der Hitze zersetzt, und sind nach der allgemeinen Formel: RO . $OsO_3$ zusammengesetzt.

Wird die Lösung des osmigsauren Kali mit Aetzammoniak versetzt, so scheidet sich Omiamid: $OsO_2 \cdot H_2N$ aus; behandelt man Statt mit Aetzammoniak mit Salmiak, so fällt der gelbe Körper nieder, dessen man sich zur Darstellung des metallischen Osmiums bedient, das Chlorammonium-Osmiamid: $AmCl + OsO_2 \cdot H_2N$.

Man erhält die osmige Säure, wenn man die der Osmiumsäure mit Weingeist vermengt, wodurch sie reducirt wird.

Osmiumsäure. Bildet farblose Prismen, die einen durchdringend stechenden Geruch und einen scharfen, brennenden Geschmack besitzen, in Wasser, Weingeist und Aether löslich sind, in der Hitze schmelzen und destilliren, und erhalten werden, wenn man über gelinde erhitztes metallisches Osmium einen Strom Sauerstoffgas leitet; an kalten Räumen setzen sich die Krystalle ab. Die Osmiumsäure gehört zu den schwachen Säuren, sie geht mit Stickstoffosmium: OsN eine Verbindung ein und wird zu Osman-Osmiumsäure: $OsO_4 \cdot OsN$, die eine gepaarte Säure ist, und mit Basen krystallisirbare, explosive Salze gibt. (Den Begriff der gepaarten Säuren gibt die organische Chemie.)

Von den Chlorverbindungen des Osmiums sind

| | |
|---|---|
| Osmiumchlorür | OsCl |
| Osmiumsesquichlorid | $Os_2Cl_3$ |
| und Osmiumchlorid | $OsCl_2$ |

im isolirten Zustande, das

| | |
|---|---|
| Osmigs Chlorid | $OsCl_3$ |

nur in Verbindung mit andern Körpern bekannt.

---

Ende des ersten Bandes.

BSB Bayerische StaatsBibliothek

MDZ Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Reich, Eduard, 1836-1919

Medicinische Chemie Lehrbuch der Chemie für Studirende und praktische Aerzte ; mit Berücksichtigung der österreichischen und preussischen Pharmakopoe
Bd.: 1

Erlangen 1858

Bamberg, Staatsbibliothek -- Ch.o.133#1
urn:nbn:de:bvb:12-bsb11438146-6